

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063335

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C07C211/54
C07C209/02
C07D209/80
C09K 11/06
G03G 5/06
H05B 33/22

(21)Application number : 10-230672

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1998

(72)Inventor : UEDA HIDEAKI
FUJINO YASUMITSU
FURUKAWA KEIICHI

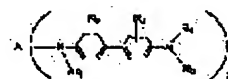
(54) NEW-AMINO COMPOUND, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new amino compound having an enlarged luminous brightness, having excellent stability, when repeatedly used, capable of exhibiting an excellent charge transfer ability and useful as a durable charge transfer material.

SOLUTION: An amino compound of formula I (A is a group of formula II or the like; Ar1 is an aryl or a heterocyclic group; R1 and R2 are each an aralkyl, an aryl, a heterocyclic group or the like; R3 is H or an aralkyl), for example, an amino compound of formula III.

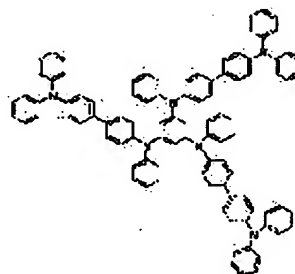
The compound of formula I is obtained, for example, by reacting a trihalogeno compound of formula IV (X is a halogen) with an amino compound of formula V. The compound of formula I can be used as a hole transport material. The compound of formula I can further be used in at least one layer of an organic electroluminescent element having a luminous layer or plural thin organic compound layers especially the luminous layer between a pair of electrodes. Good initial electrophotographic characteristics such as sensitivity, charge transfer characteristic, initial surface potential and



I



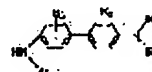
II



III



IV



V

BEST AVAILABLE COPY

dark attenuation factor can thereby be expected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63335

(P2000-63335A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	2 H 0 6 8
209/02		209/02	3 K 0 0 7
C 0 7 D 209/80		C 0 7 D 209/80	4 C 2 0 4
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	4 H 0 0 6
	6 4 5		6 2 0
			6 4 5
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 62 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-230672

(22) 出願日 平成10年8月17日 (1998.8.17)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 藤野 泰光

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

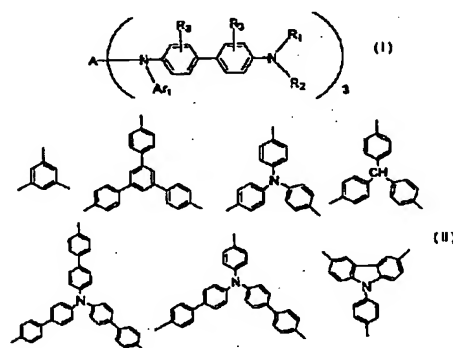
(54) 【発明の名称】 新規アミノ化合物、その製造法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 電子写真感光体や有機エレクトロミネセンス素子に利用可能な新規アミノ化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表わされるアミノ化合物、その製法および用途； (式中、A は下記一般式 (I) で表わされる基を表わす； Ar_1 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす； R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 R_1 と R_2 は一体となって環を形成してもよい； R_3 は水素原子またはアルキル基を表す)。

【化1】

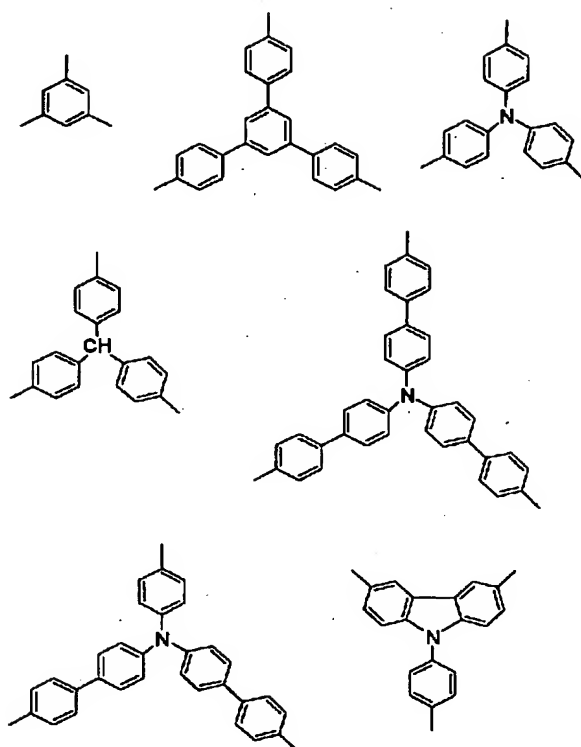
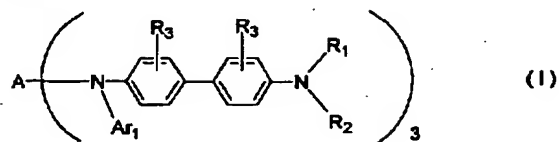


(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表わされるアミノ化合物；

【化1】



(II)

Ar₁は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす；R₁、R₂はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₁とR₂は一体となって環を形成してもよい；R₃は水素原子またはアルキル基を表す。

【請求項2】 下記一般式 (III) で表わされるトリハ

(式中、Aは下記一般式 (II) で表わされる基を表わす；

【化2】

ロゲン化合物；

【化3】



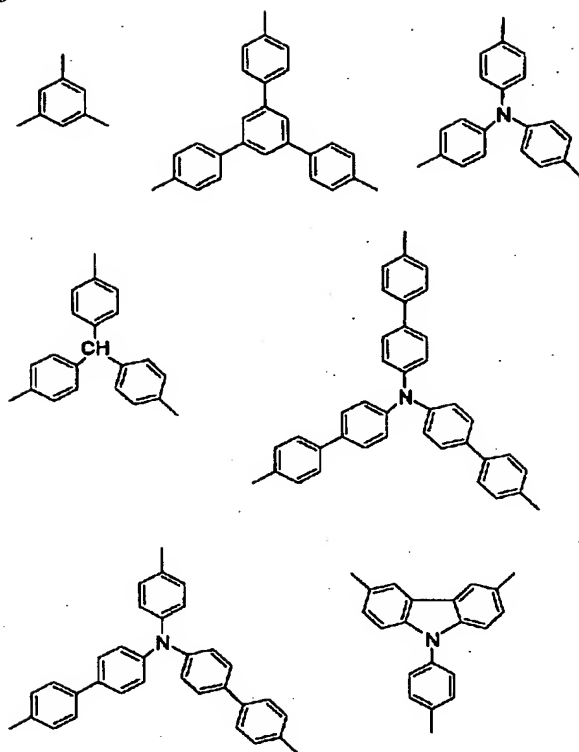
(式中、Aは一般式 (II) で表わされる基を表わす；

【化4】

(3)

3

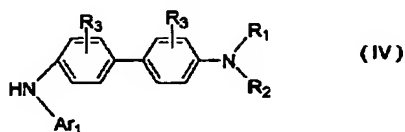
4



(II)

Xはハロゲン原子を表わす) と下記一般式 (IV) で表わされるアミノ化合物;

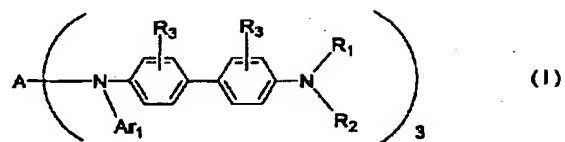
【化5】



(式中、 Ar_1 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす; R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 R_1 と R_2 は一体となって環を形成してもよい; R_3 は水素原子またはアルキル基を表す) を反応させることを特徴とする下記一般式

(I) で表されるアミノ化合物の製造方法;

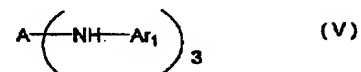
【化6】



(式中、A、 Ar_1 、 $R_1 \sim R_3$ は上記と同義)。

【請求項3】 一般式 (V) で表わされるトリアミノ化合物;

【化7】



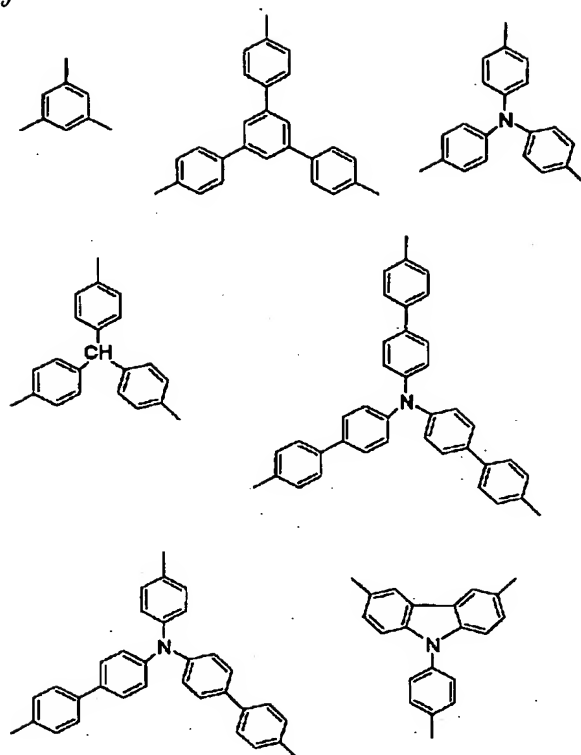
(式中、Aは下記一般式 (II) で表わされる基を表わす;

【化8】

(4)

5

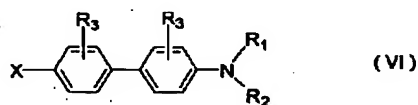
6



(II)

Ar₁はそれぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす)と下記一般式 (VI) で表わされるハロゲン化合物;

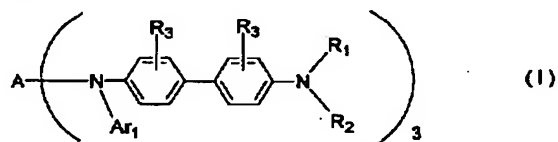
【化9】



(VI)

(式中、Xはハロゲン原子、R₁、R₂はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₁とR₂は一体となって環を形成してもよい; R₃は水素原子またはアルキル基を表す)を反応させることを特徴とする下記一般式 (I) で表されるアミノ化合物の製造方法;

【化10】

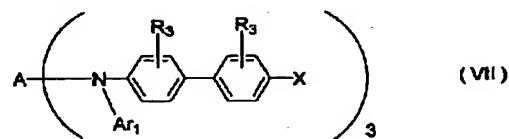


(I)

(式中、A、Ar₁、R₁~R₃は上記と同義)。

【請求項4】 下記一般式 (VII) で表わされるトリハロゲン化合物;

【化11】



(VII)

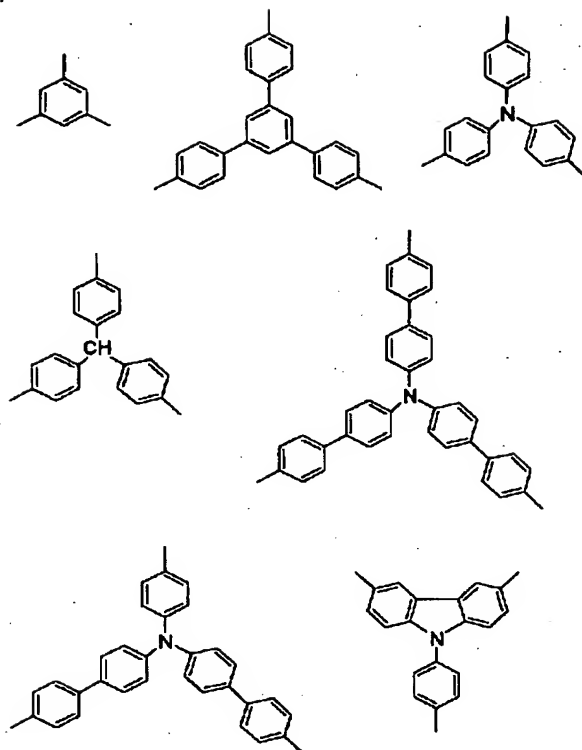
(式中、Xはハロゲン原子を表わす; Aは下記一般式 (II) で表わされる基を表わす;

【化12】

(5)

7

8



(II)

Ar₁は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす；R₃は水素原子またはアルキル基を表す）と下記一般式 (VIII) で表わされるアミノ化合物；

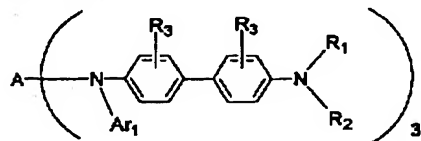
【化13】



(VIII)

(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₁とR₂は一体となって環を形成してもよい)を反応させることを特徴とする下記一般式 (I) で表されるアミノ化合物の製造方法；

【化14】

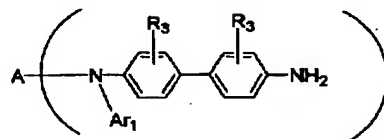


(I)

(式中、A、Ar₁、R₁~R₃は上記と同義)。

【請求項5】 下記一般式 (IX) で表わされるトリアミノ化合物；

【化15】



(IX)

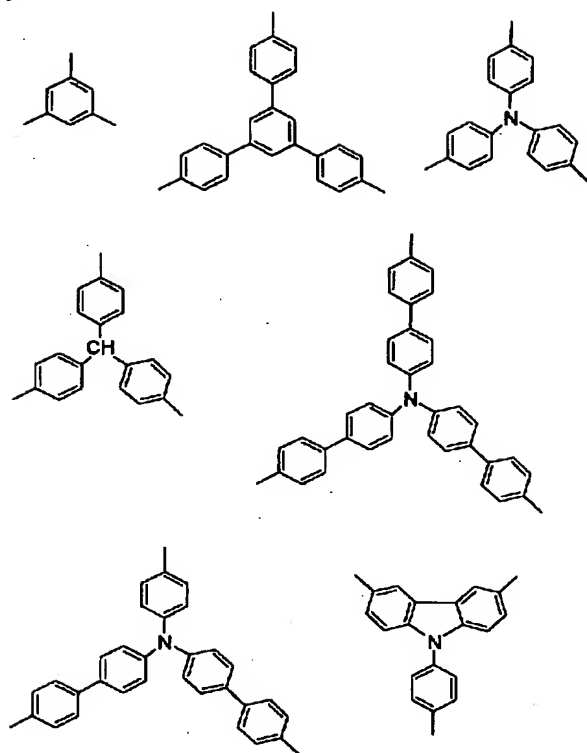
(式中、Aは下記一般式 (II) で表わされる基を表わす；

【化16】

(6)

9

10



(11)

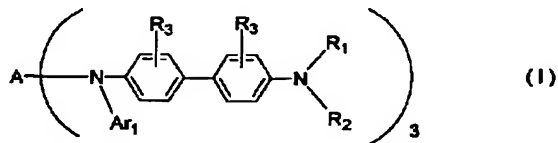
Ar₁は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基又は複素環基を表わす；R₃は水素原子またはアルキル基を表す）と下記一般式（X）で表されるハロゲン化合物；

【化17】



（式中、Xはハロゲン原子を表わす；R₁、R₂はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又は複素環基を表す）を反応させることを特徴とする下記一般式（I）で表されるアミノ化合物の製造方法；

【化18】



（式中、A、Ar₁、R₁～R₃は上記と同義）。

【請求項6】 請求項1記載のアミノ化合物からなる正孔輸送材料。

【請求項7】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた有機エレクトロミネセンス素子において少なくとも一層が請求項1記載のアミノ化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロミネセンス素子。

【請求項8】 導電性支持体上に、電荷発生材料及び電荷輸送材料を使用してなる感光層を設けた電子写真感光

体において電荷輸送材料が、請求項6記載の正孔輸送材料であることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なアミノ化合物、その製造方法およびその用途に関する。本発明のアミノ化合物は感光材料、有機光導電材料等に使用できる。より具体的には、本発明のアミノ化合物は面光源や表示に使用される有機エレクトロミネセンス素子や電子写真感光体に有用である。

【0002】

【従来の技術】 感光体や電荷輸送材料として開発されている有機光導電性材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、プタジエン化合物などの有機光導電性材料が提案されている。

【0003】 電荷輸送材料を利用した技術の一つとしては電子写真感光体が挙げられる。電子写真方式はカールソンにより発明された画像形成法の一つである。この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、像露光して感光体上に静電潜像を形成させ、該静電潜像上にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙に転写することからなる。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の散逸が

(7)

11

少ないこと、光照射により速やかに電荷を散逸することなどが挙げられる。

【0004】従来までの電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機光導電体を使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高い、加工性に劣る、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。

【0005】これらの欠点を克服するために有機光導電体の開発が行われているが、従来までの有機光導電体を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれていた。

【0006】電荷輸送材料を利用した技術として、有機エレクトロミネセンス素子が挙げられる。有機化合物を使用したエレクトロミネセンス素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの研究が行われている。

【0007】一般に有機エレクトロミネセンス素子は発光層および該発光層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。さらに、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0008】従来の有機エレクトロミネセンス素子は、無機エレクトロミネセンス素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また特性劣化も著しく実用化には至らなかった。

【0009】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機エレクトロミネセンス素子が報告され、関心を

12

集めている（アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.51(lm/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0010】しかしながら、現在までの有機エレクトロミネセンス素子は、構成の改善により発光効率は改良されてきてはいるが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題点を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロミネセンス素子の開発のために、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある電荷輸送材料の開発が望まれている。

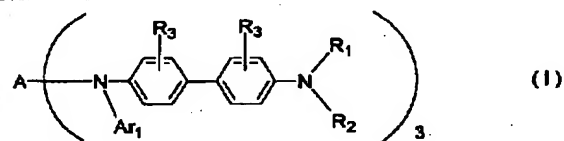
【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、耐久性のある電荷輸送材料として有用な、新規アミノ化合物、その製造方法及びその用途を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記一般式(I)で表される新規なアミノ化合物を提供するものである；

【化19】



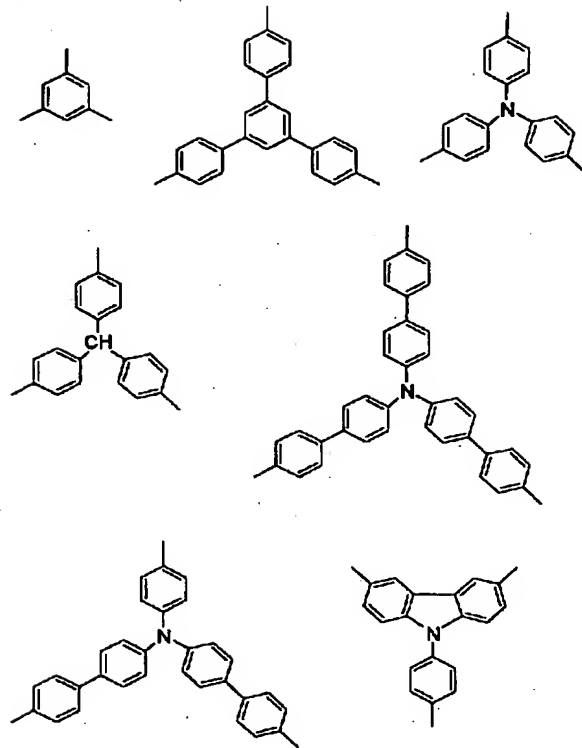
【0013】上記式中、Aは下記一般式(II)で表わされる基を表わす；

【化20】

(8)

13

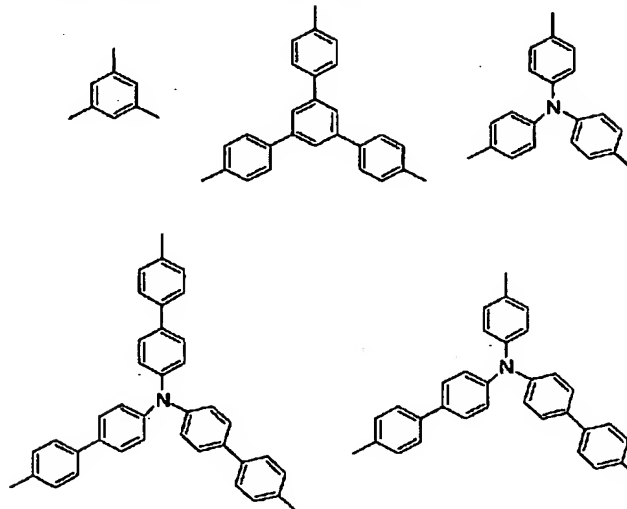
14



(II)

【0014】好ましいAは、以下のものである；

* * 【化21】

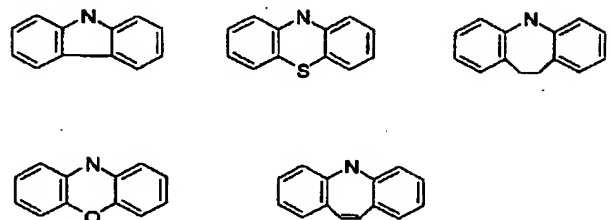


【0015】一般式(I)中、 Ar_1 は、フェニル、ジフェニル等のアリール基、またはチエニル、ピリル、フリル、ピリジル等の複素環基を表す。好ましくはフェニル、チエニル、ピリジル、フリル等である。それらの基は、メチル、エチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ基等のアルコキシ基、塩素原子等のハロゲン原子あるいはジフェニルアミノ基等のアミノ基を置換基として有していてもよい。

【0016】一般式(I)中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、ベンジル等のアラルキル基、フェニル、ジフェニル等のアリール基又はチエニル、ピリル、フリル、ピリジル等の複素環基を表し、 R_1 と R_2 は一体となって R_1

および R_2 が結合する窒素原子と共に環、例えば；

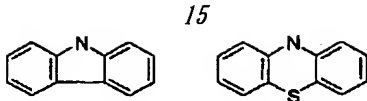
【化22】



を形成してもよい。好ましくは、フェニル、 R_1 と R_2 が一体となって形成した環；

【化23】である。

(9)



これらの基は、メチル、エチル等のアルキル基あるいはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基を置換基として有していてもよい。

【0017】一般式(I)中、 R_3 は水素原子またはメチル、エチル等のアルキル基を表す。

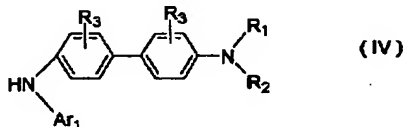
【0018】一般式(I)で表わされるアミノ化合物は、特定の原料物質を用い公知の化学反応を利用して製造することが可能である。例えば、下記一般式(III)で表わされるトリハロゲン化合物；

【化24】



(式中、Aは一般式(I)中と同義；Xはハロゲン原子を表わす。)と下記一般式(IV)で表わされるアミノ化合物；

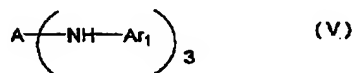
【化25】



(式中、 Ar_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 は一般式(I)と同意義を表わす)を反応させることによって製造することができる。

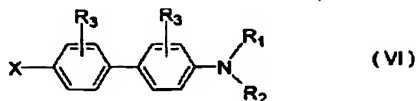
【0019】また、一般式(V)で表わされるトリアミノ化合物；

【化26】



(式中、A、 Ar_1 は一般式(I)と同意義を表わす)と下記一般式(VI)で表わされるハロゲン化合物；

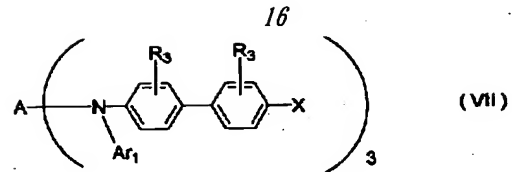
【化27】



(式中、Xはハロゲン原子を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 は一般式(I)と同意義を表わす)を反応させることによって製造することができる。

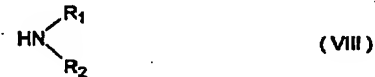
【0020】また、別の製造方法として下記一般式(VI)で表わされるトリハロゲン化合物；

【化28】



(式中、Xはハロゲン原子を表わし、 Ar_1 、 R_3 は一般式(I)と同意義を表わす)と下記一般式(VIII)で表わされるアミノ化合物；

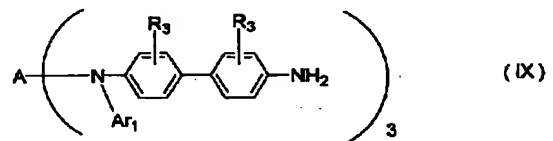
【化29】



(式中、 R_1 、 R_2 は一般式(I)と同意義を表わす。)を反応させることによって製造することができる。

【0021】また、一般式(IX)で表わされるトリアミノ化合物；

【化30】



(式中、 Ar_1 、 R_3 は一般式(I)と同意義を表わす)と下記一般式(X)で表されるハロゲン化合物；

【化31】



(式中、Xはハロゲン原子を表わし、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基または複素環基を表わす)を反応させることによって製造することができる。

【0022】上記アミノ化合物の合成は、塩基性化合物または遷移金属化合物触媒と、溶媒との存在下、Ullmann反応により進めることができる。

【0023】上記アミノ化合物の合成に用いられる塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコラートなどが一般的であるが、第4級アンモニウム化合物や脂肪族アミンや芳香族アミンの様な有機塩基を用いることも可能である。このなかでアルカリ金属や第4級アンモニウムの炭酸塩や炭酸水素塩が好ましいものとして用いられる。更に、反応速度及び熱安定性という観点からアルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩が最も好ましい。

【0024】合成に用いられる遷移金属又は遷移金属化合物触媒としては、例えばCu、Fe、Co、Ni、Cr、V、Pd、Pt、Ag等の金属及びそれらの化合物が用いられるが、収率の点から銅、パラジウムまたはそれらの化合物が好ましい。銅化合物としては特に限定はなく、ほとんどの銅化合物が用いられるが、ヨウ化第一銅、塩化第一銅、酸化第一銅、臭化第一銅、シアン化第

(10)

17

一銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、塩化第二銅、水酸化第二銅、酸化第二銅、臭化第二銅、リン酸第二銅、硝酸第一銅、硝酸第二銅、炭酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅などが好ましい。中でも特にCuCl、CuCl₂、CuBr、CuBr₂、CuI、CuO、Cu₂O、CuSO₄、Cu(OCOCH₃)₂は容易に入手可能である点で好適である。パラジウム化合物としても、ハロゲン化合物、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩などを用いることができる。遷移金属及びその化合物の使用量は、反応させるハロゲン化合物の0.5～500モル%である。

【0025】合成で用いられる溶媒は、一般的に用いられる溶媒であれば良いが、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。

【0026】反応は、一般的には常圧下100～250℃での温度で行なわれるが、加圧下で行なってももちろんかまわない。反応終了後、反応液中に析出した固形分を除去した後、溶媒を除去し生成物を得ることができる。

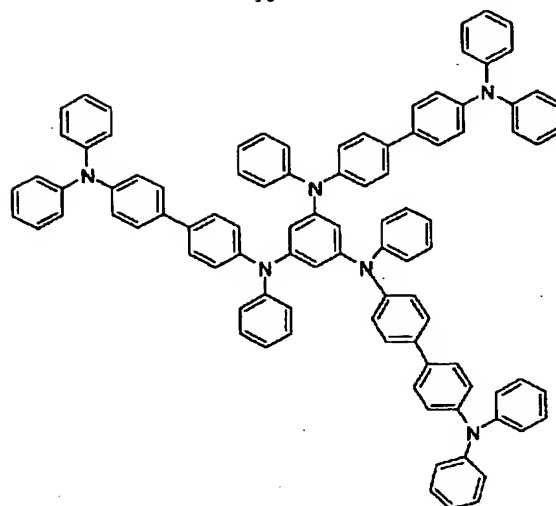
【0027】上記アミノ化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。なおこれらの例示は本発明のアミノ化合物を制限的に提示しているものでも、またこれらに限定する意図で開示しているものでもない。

【0028】

【化32】

18

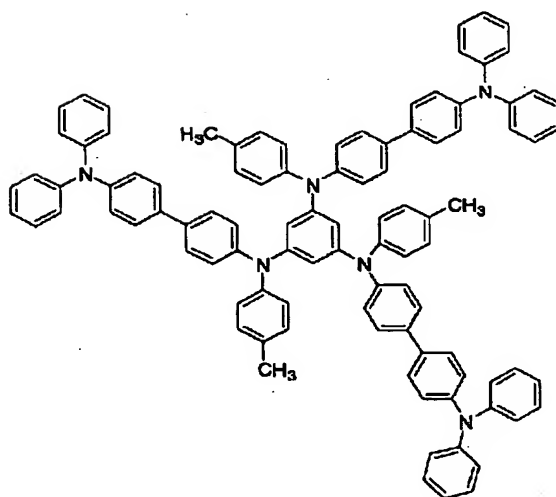
1



10

2

20



【0029】

【化33】

(11)

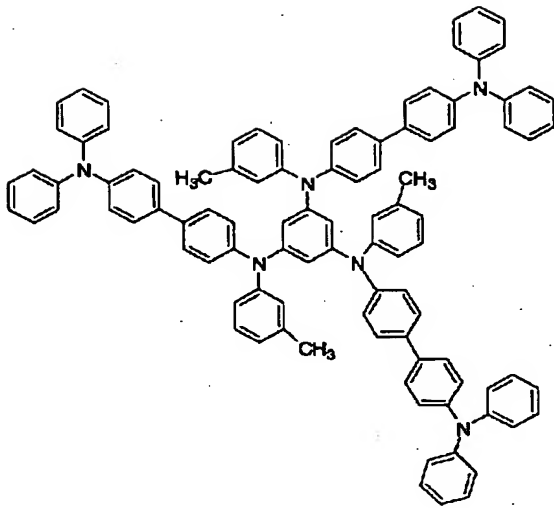
19

20

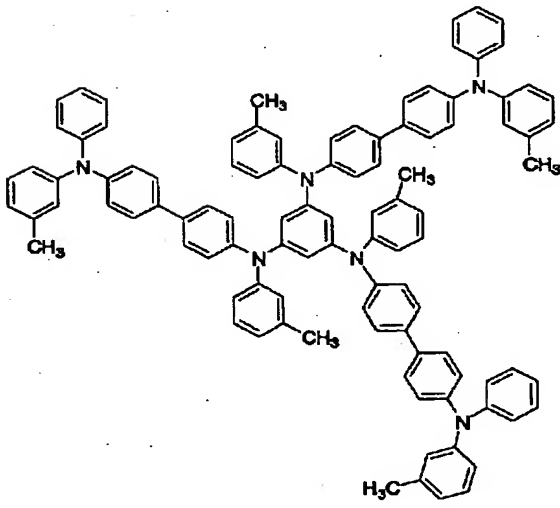
[0030]

[化34]

3



4

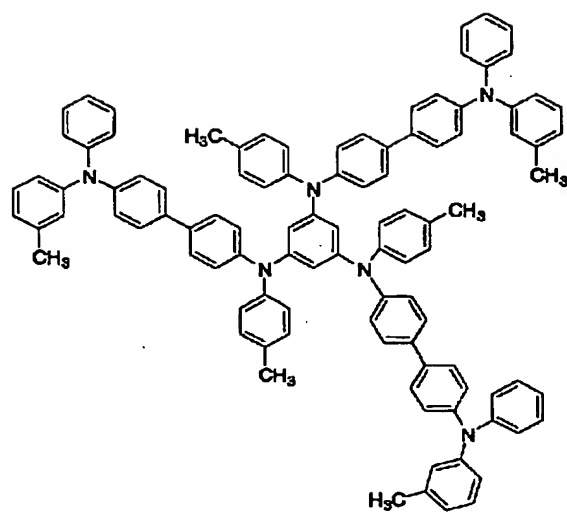


(12)

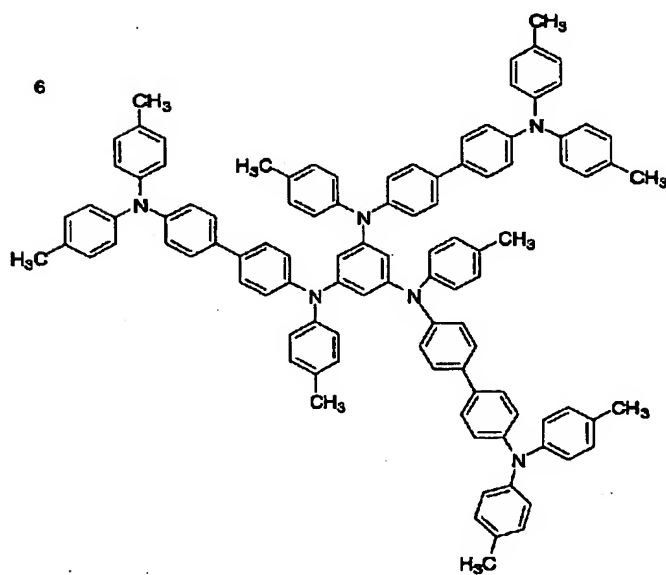
21

22

5



6



【0031】

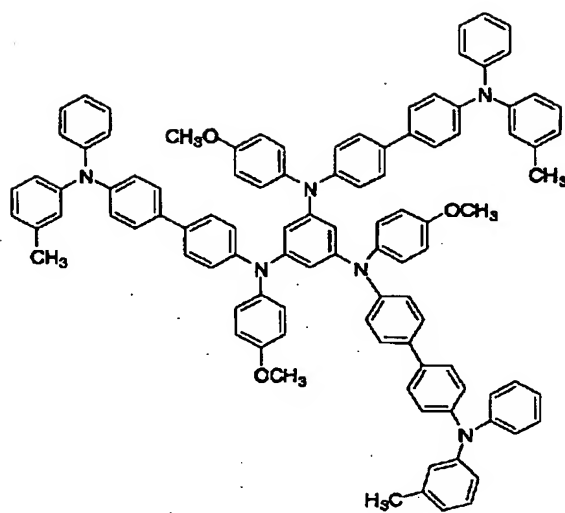
【化35】

(13)

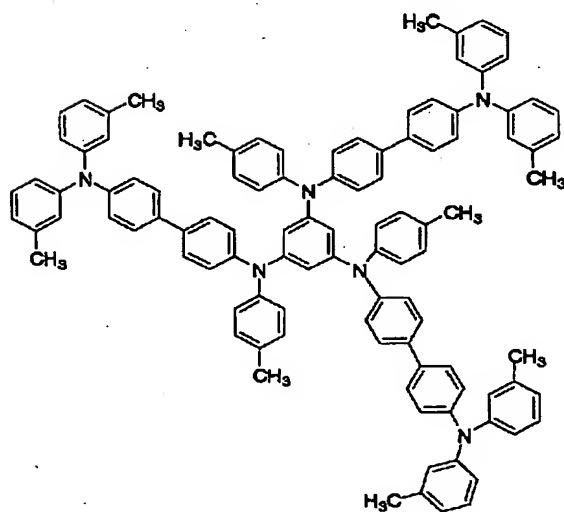
23

24

7



8



【0032】

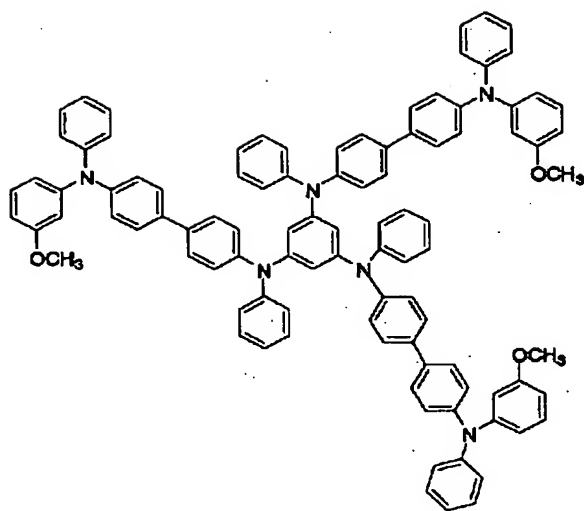
【化36】

(14)

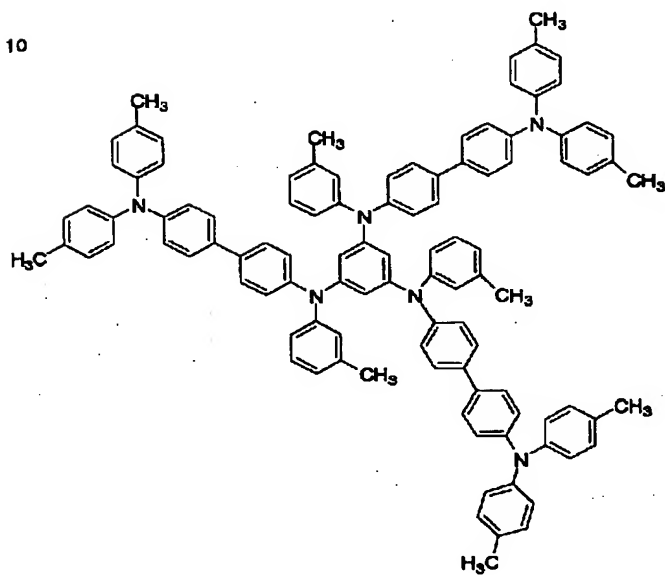
25

26

9



10



【0033】

【化37】

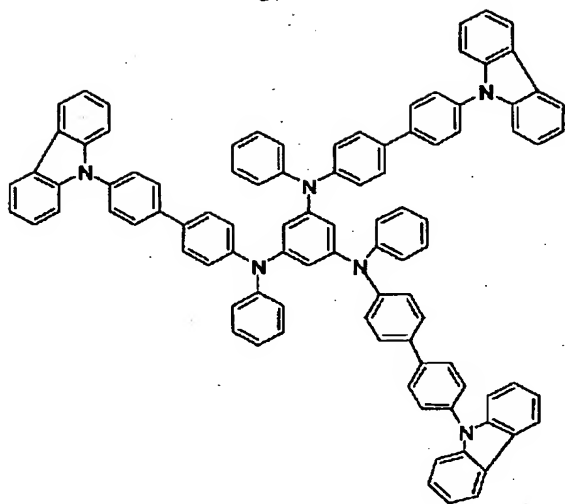
(15)

28

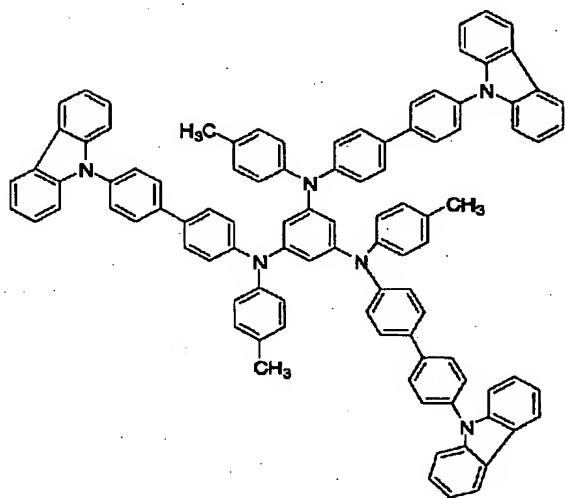
【0034】
【化38】

27

11



12

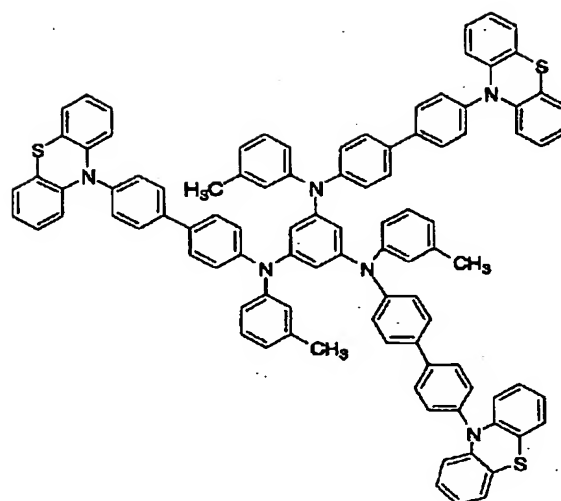


(16)

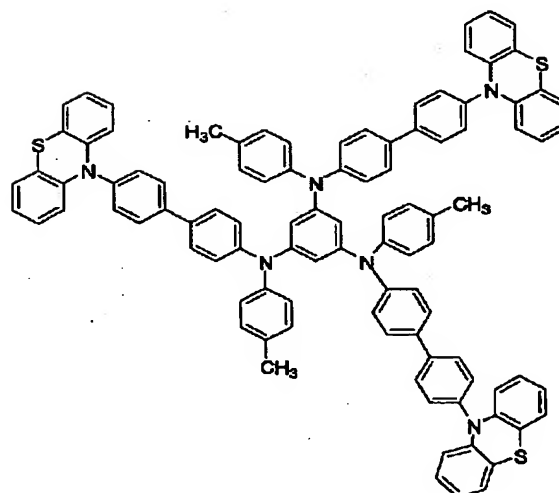
29

30

13



14



【0035】

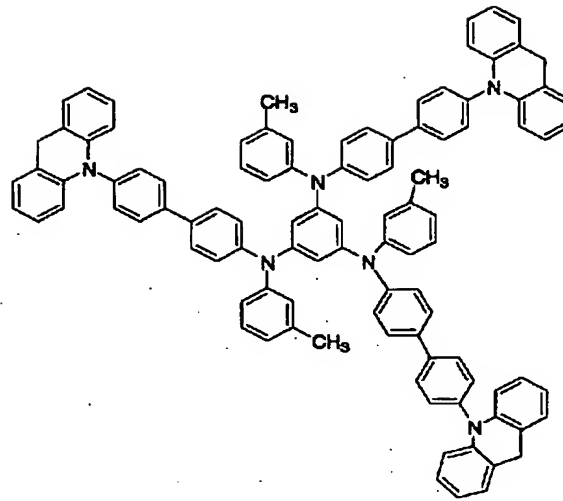
【化39】

(17)

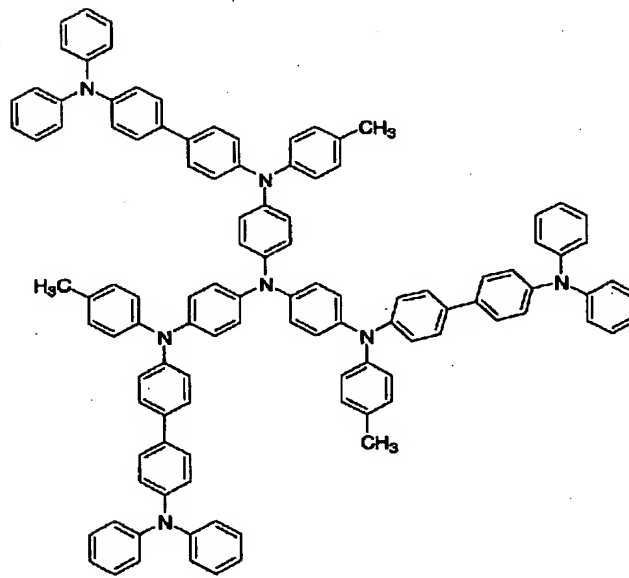
31

32

15



16



[0036]

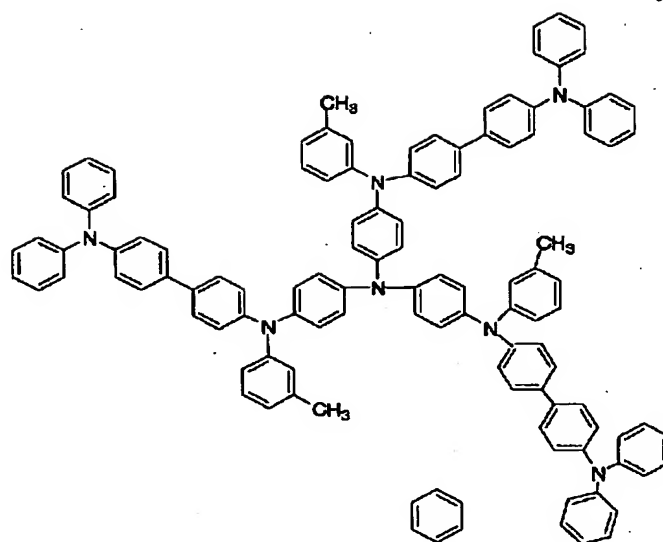
【化40】

(18)

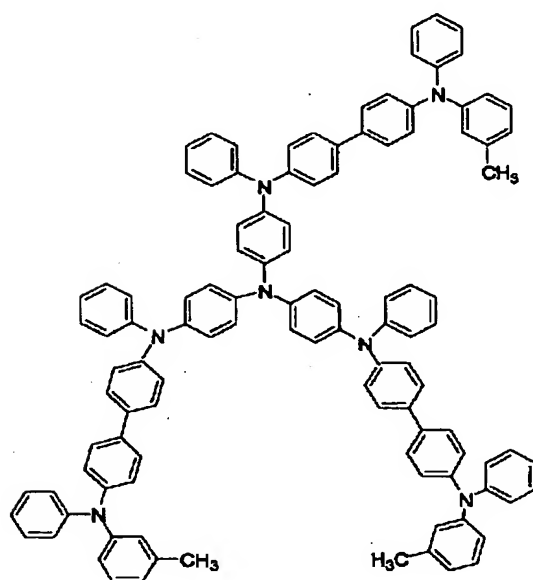
33

17

34



18



【0037】

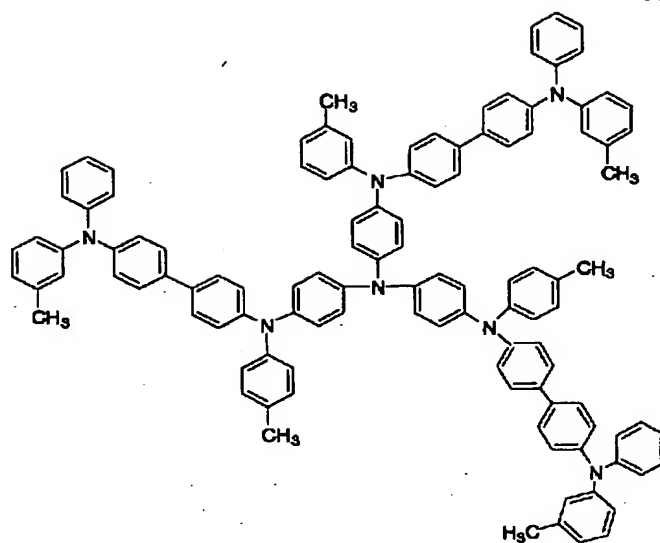
【化41】

(19)

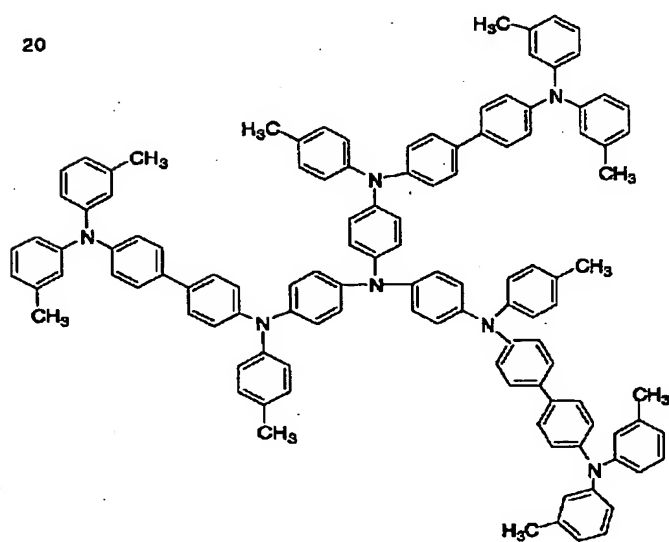
35

19

36



20



【0038】

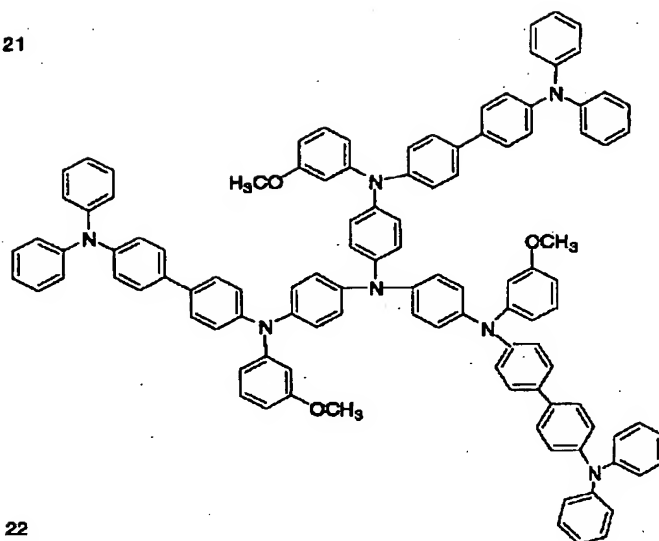
【化42】

(20)

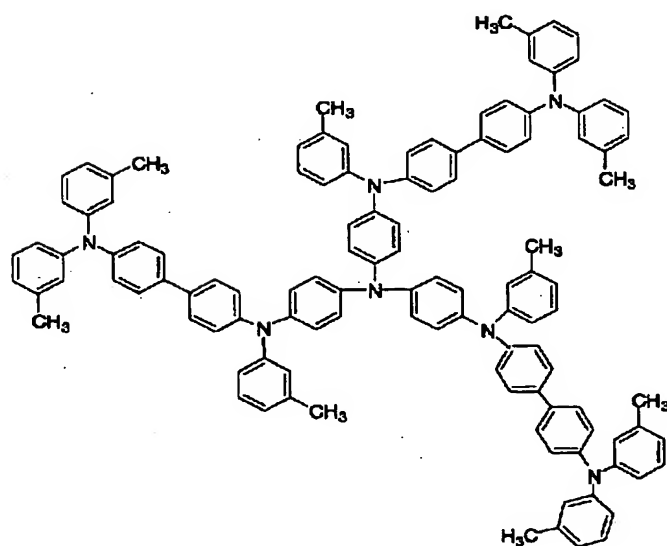
37

38

21



22



【0039】

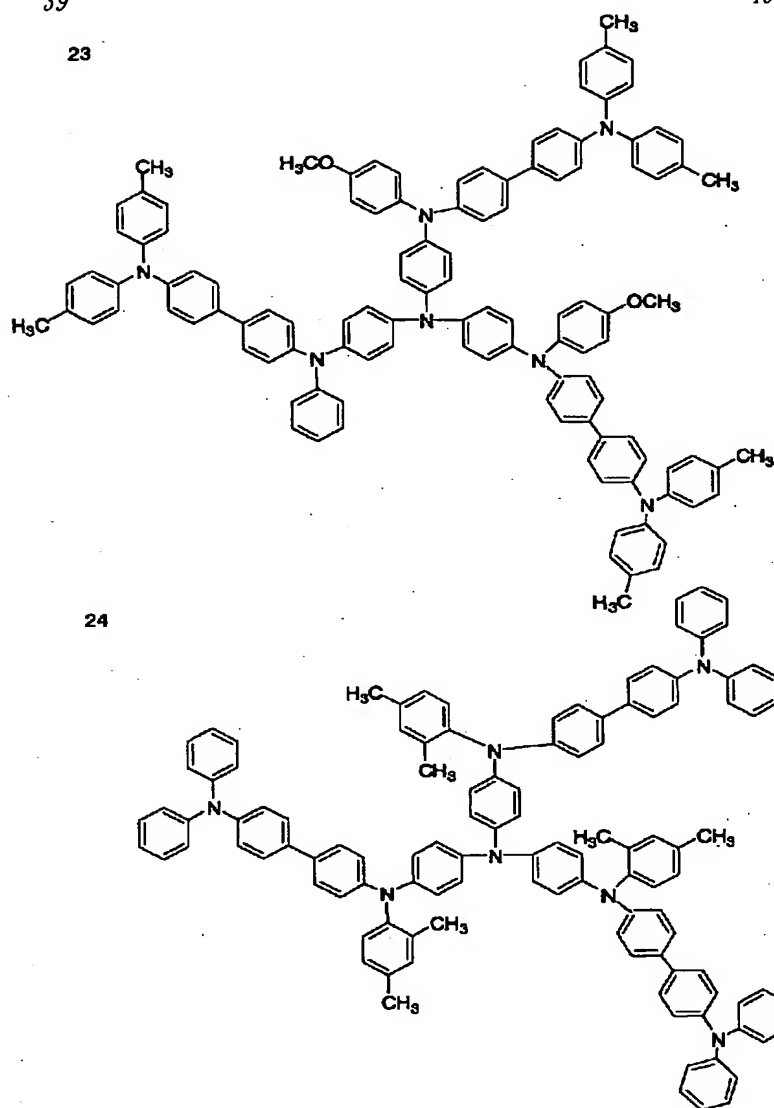
【化 4 3】

(21)

39

23

40



【0 0 4 0】

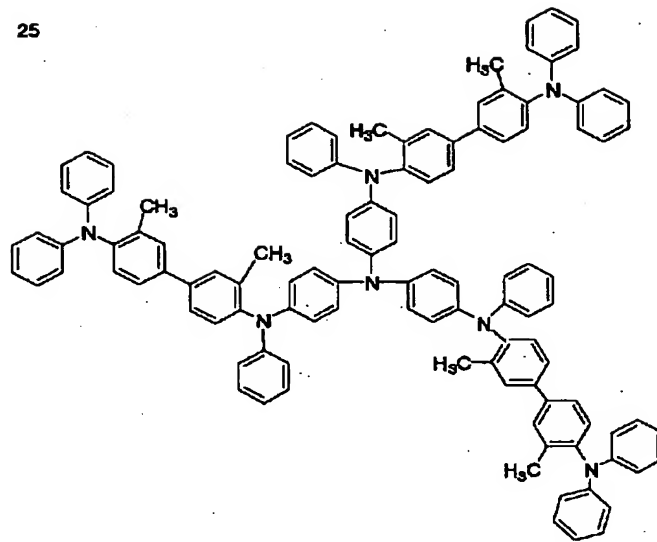
【化 4 4】

(22)

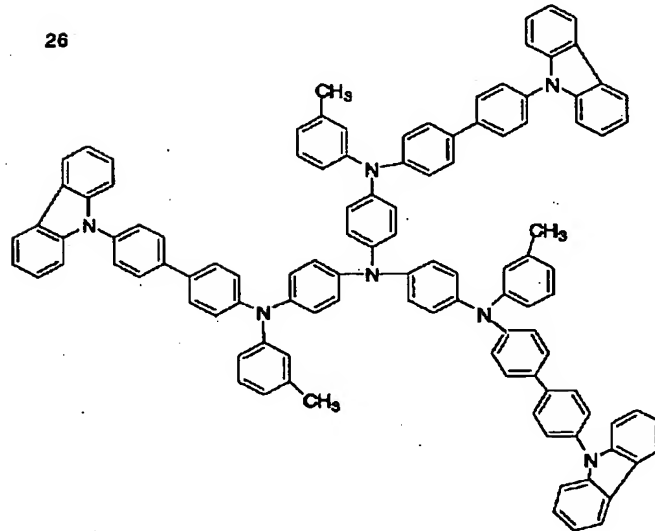
41

42

25



26



【 0 0 4 1 】

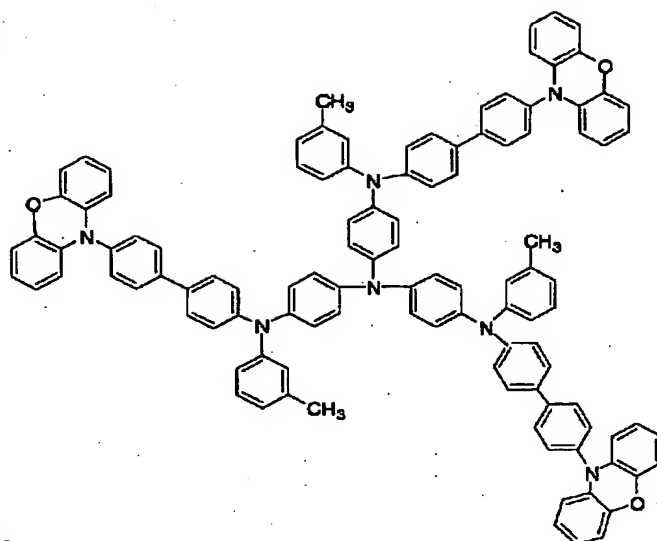
【化 4 5】

(23)

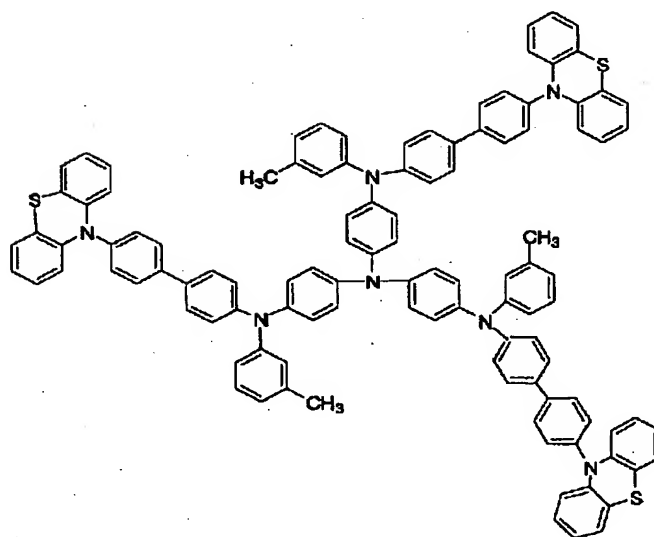
43

27

44



28



【0042】

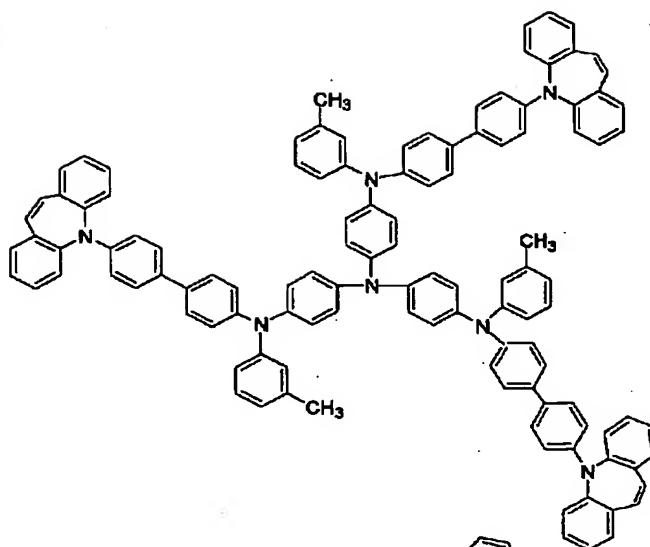
【化46】

(24)

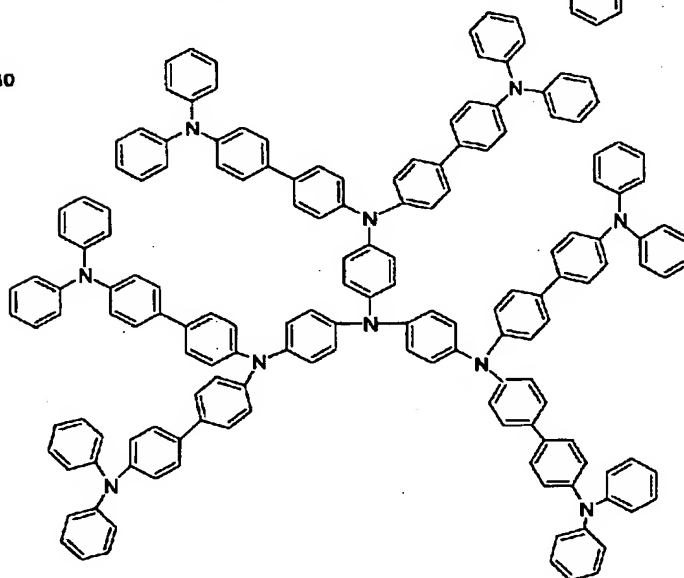
45

29

46



30



【0043】

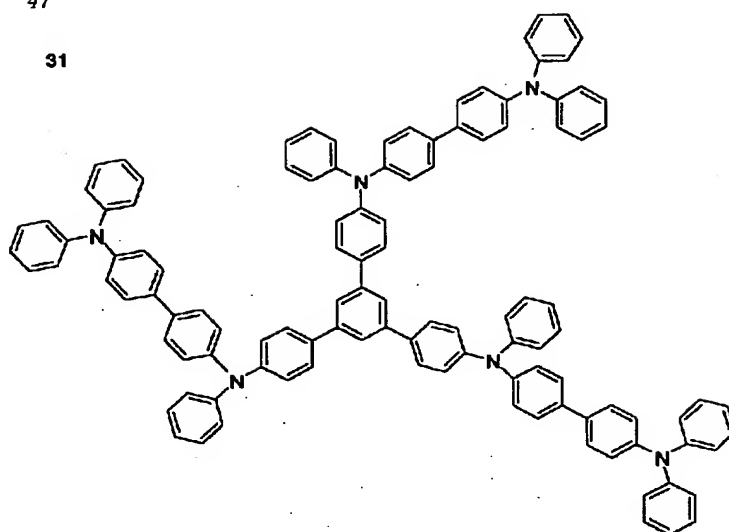
【化47】

(25)

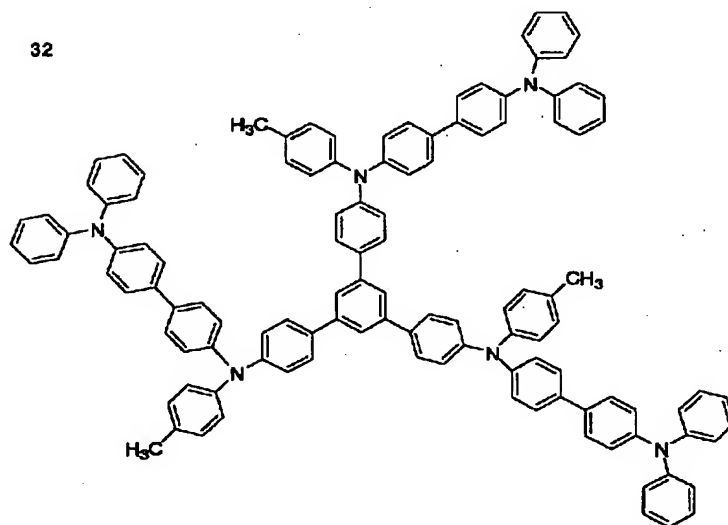
47

48

31



32



【0044】

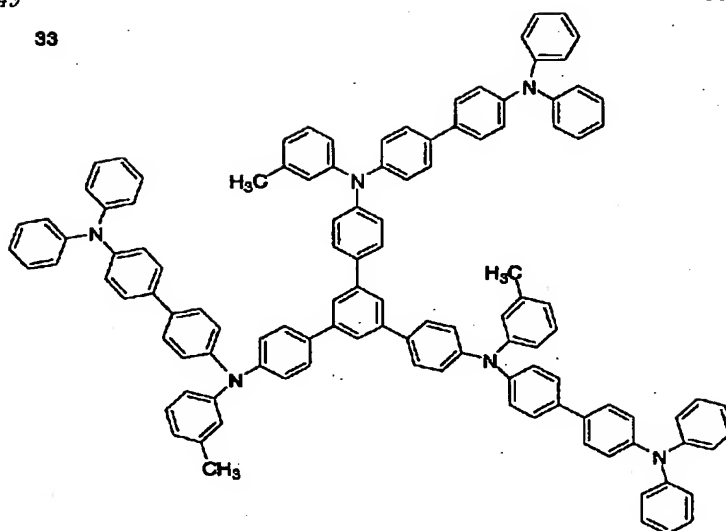
【化48】

(26)

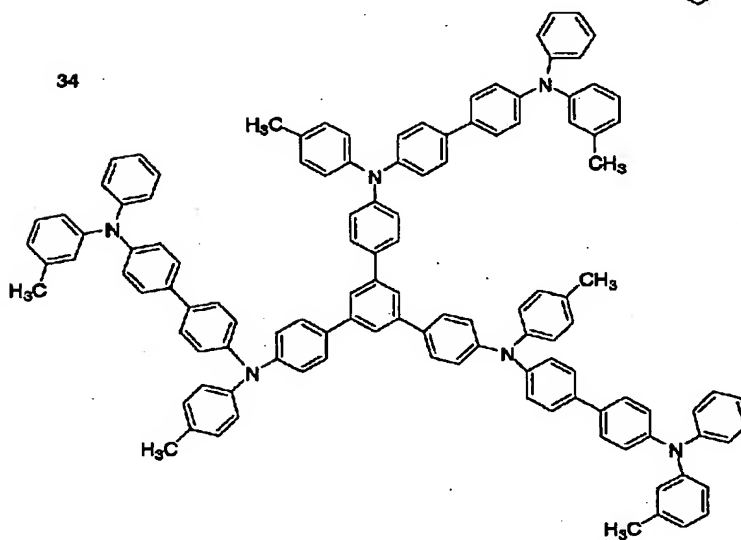
49

50

33



34



【0045】

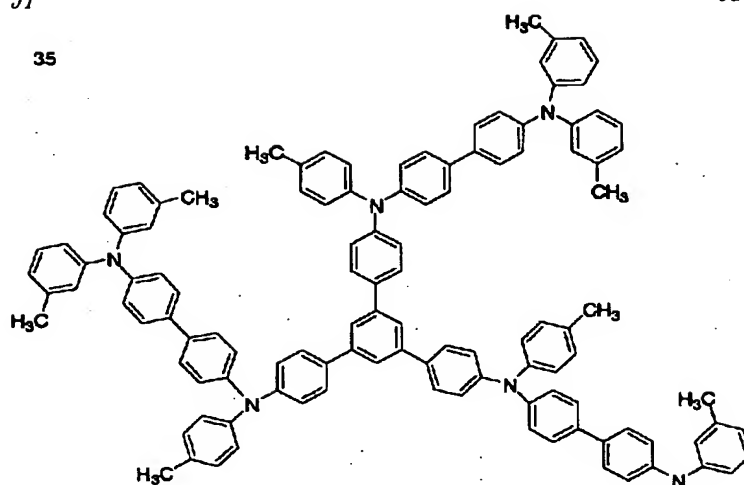
【化49】

(27)

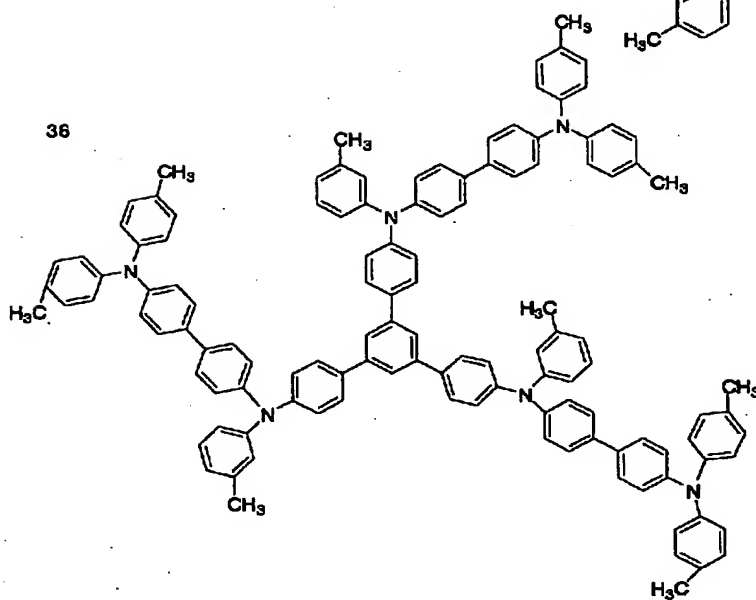
51

52

35



36



【0046】

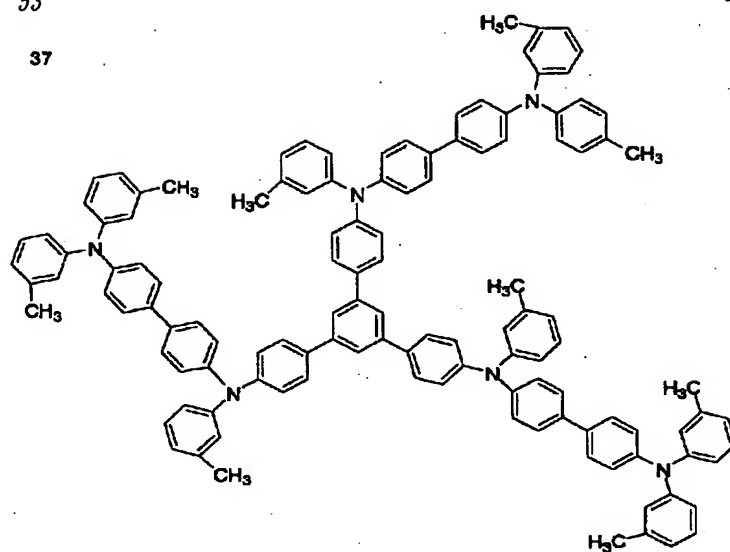
【化50】

(28)

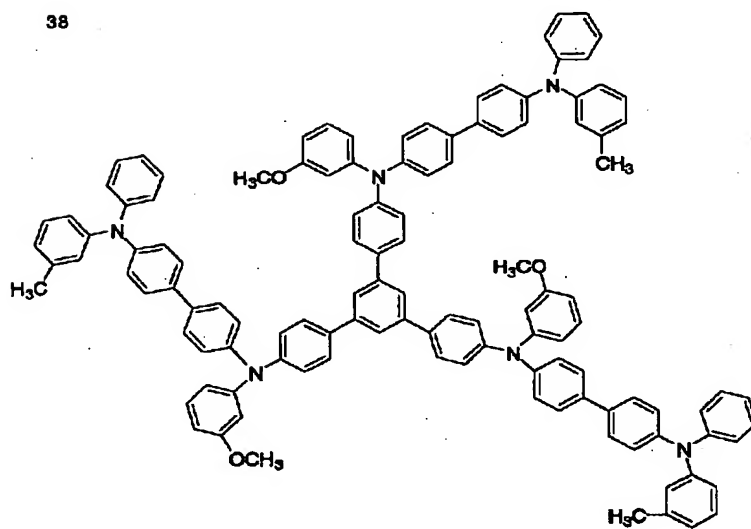
53

54

37



38



【0047】

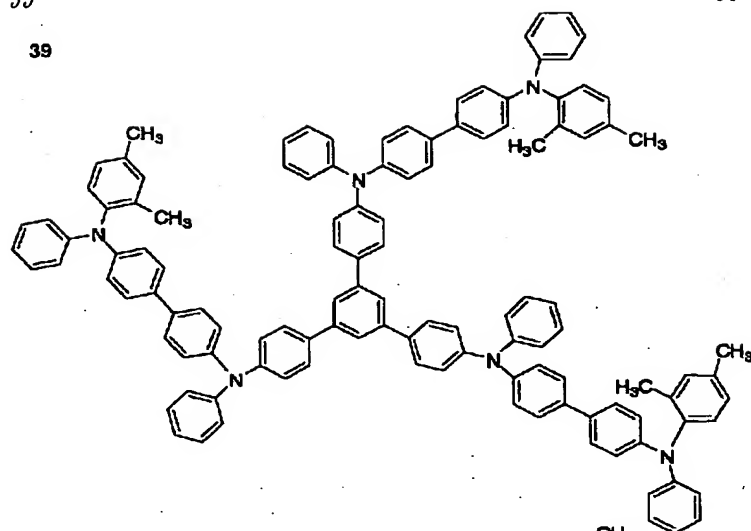
【化51】

(29)

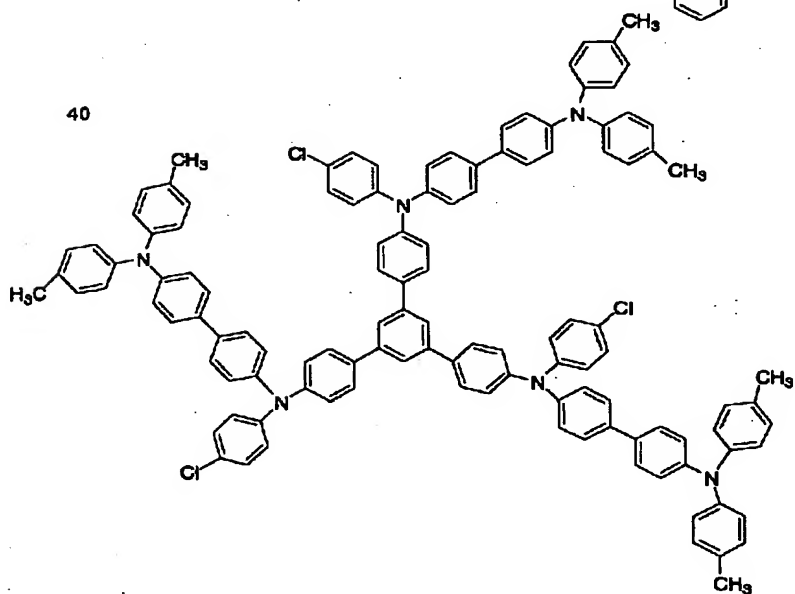
55

56

39



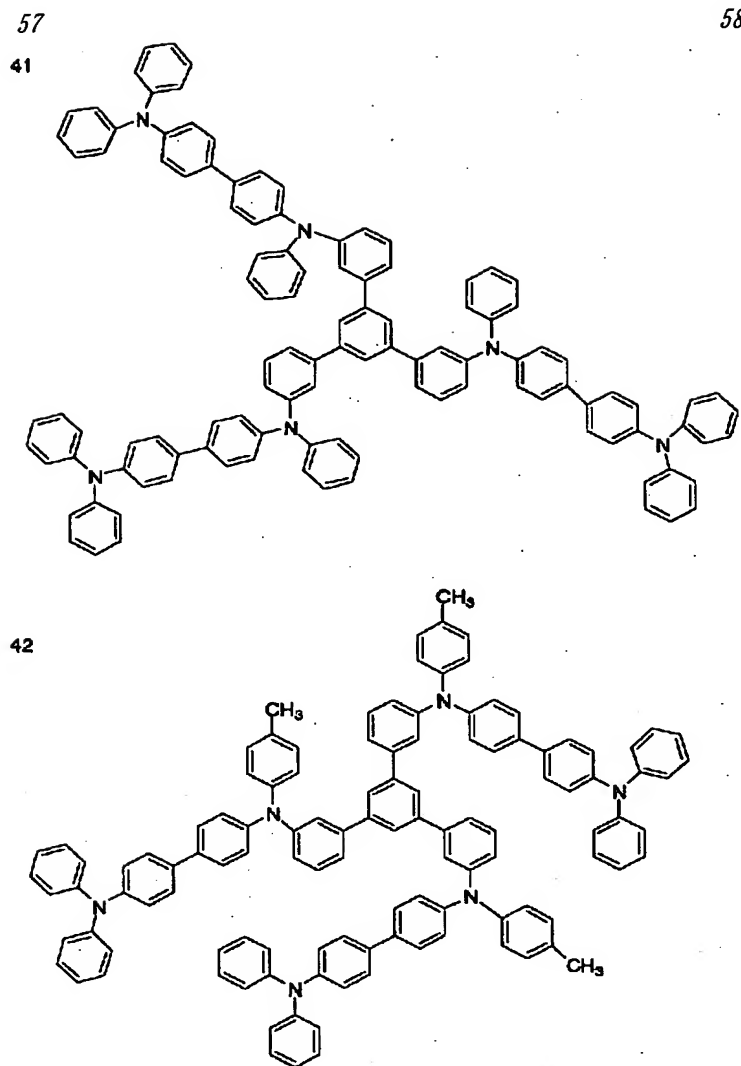
40



[0048]

[化52]

(30)



[0049]

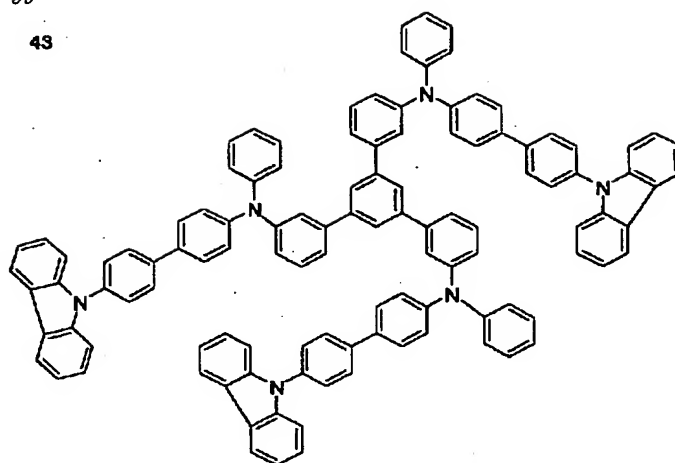
[化53]

(31)

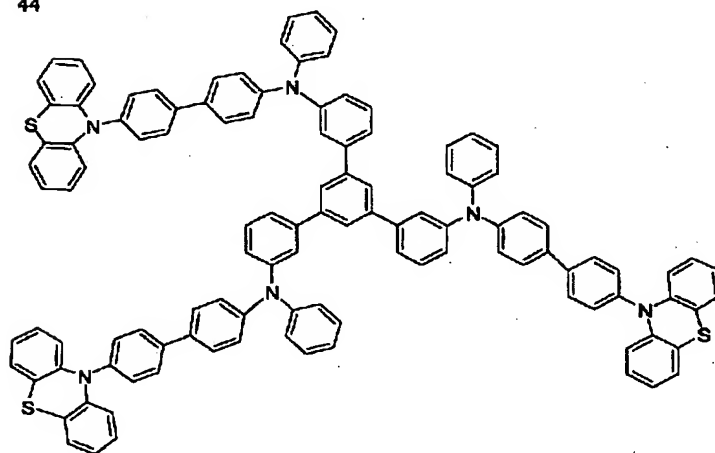
59

60

43



44



【0050】

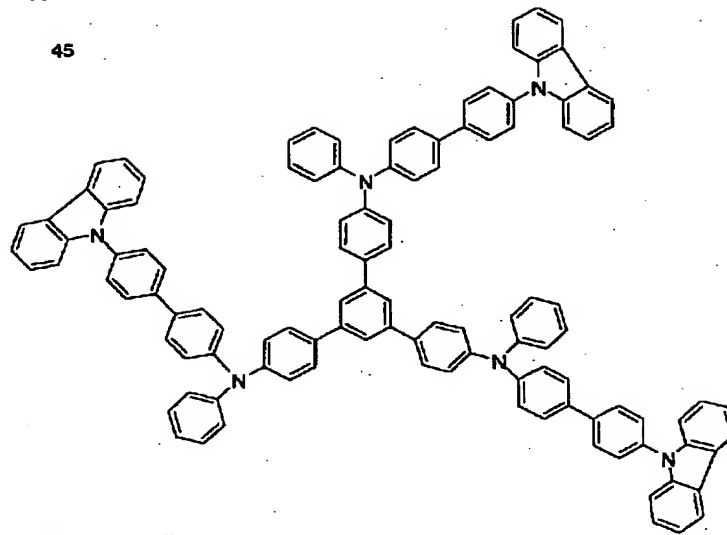
【化54】

(32)

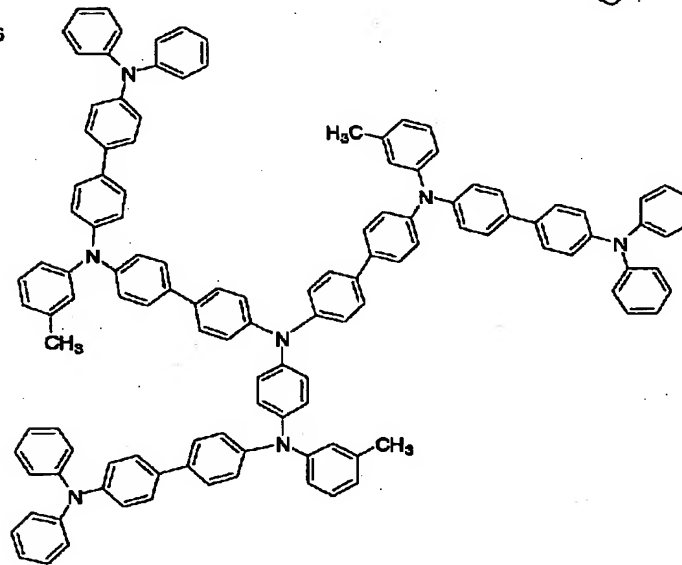
61

62

45



46



【0051】

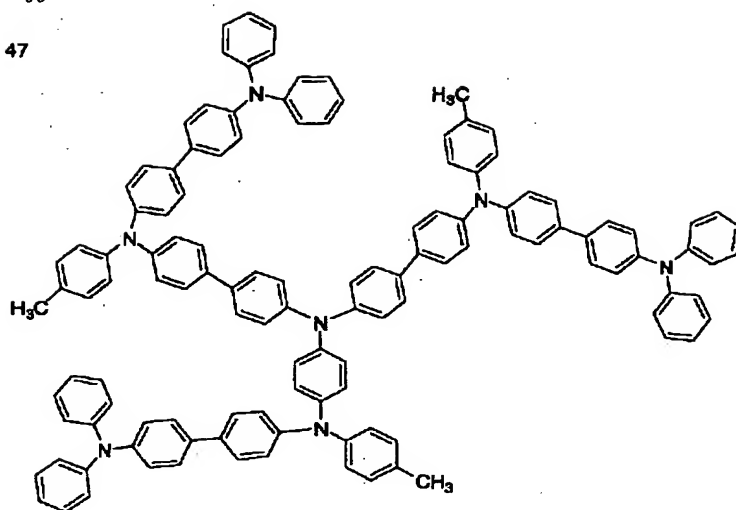
【化55】

(33)

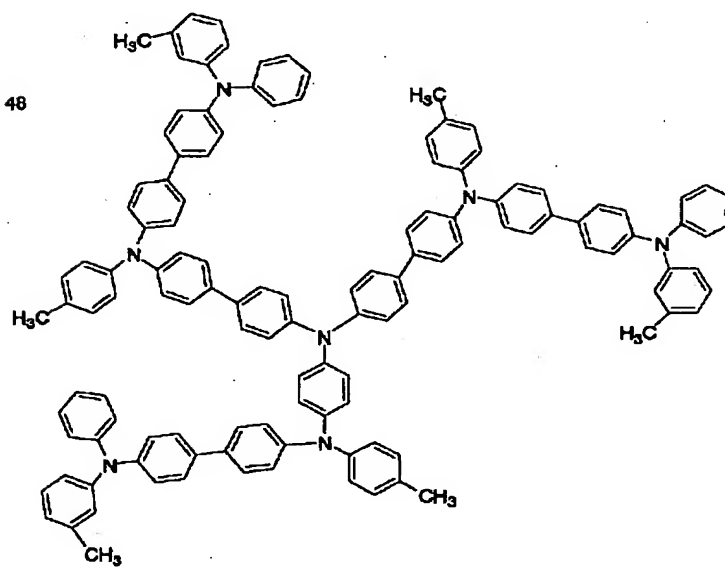
63

64

47



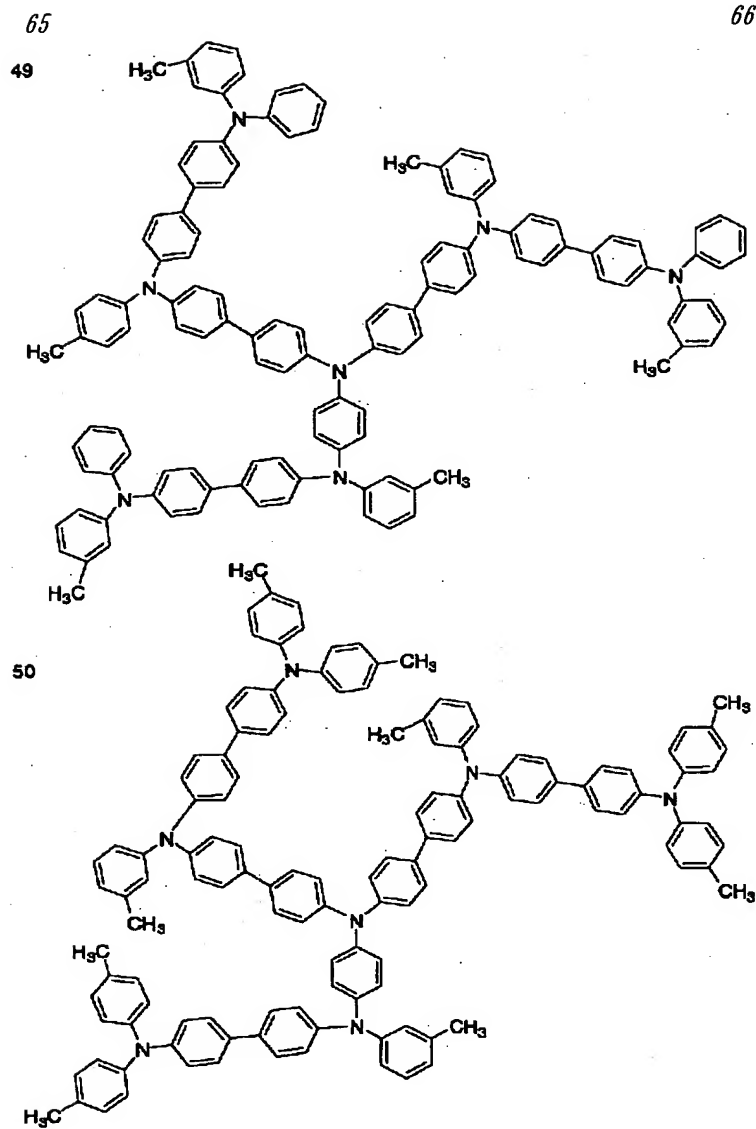
48



【0052】

【化56】

(34)



【0053】

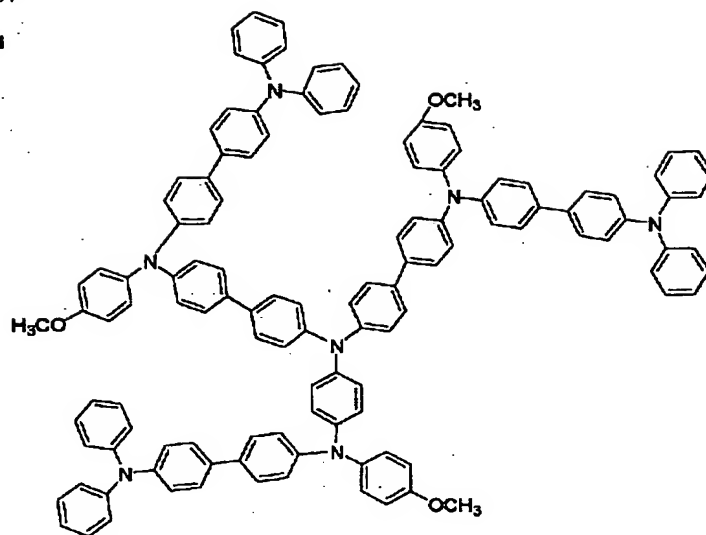
【化57】

(35)

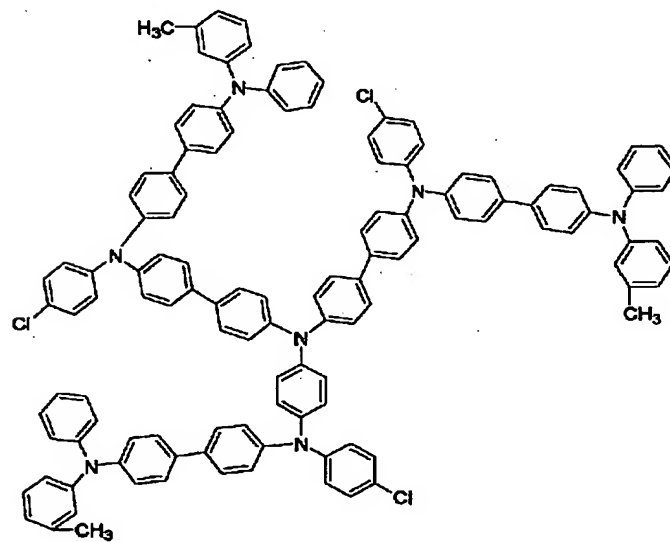
67

68

51



52



【0054】

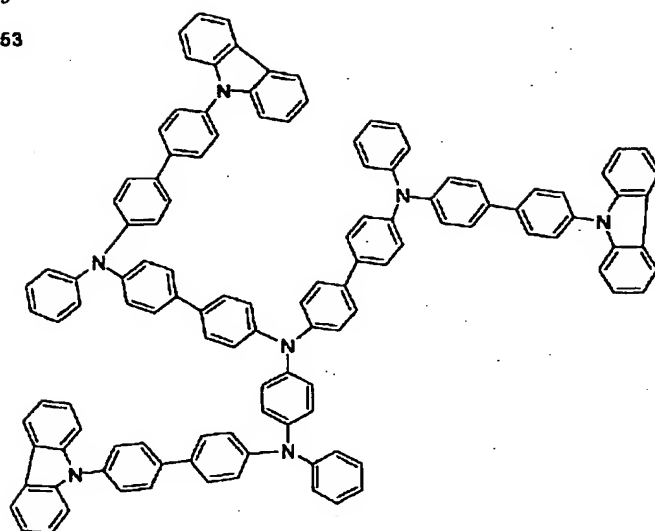
【化58】

(36)

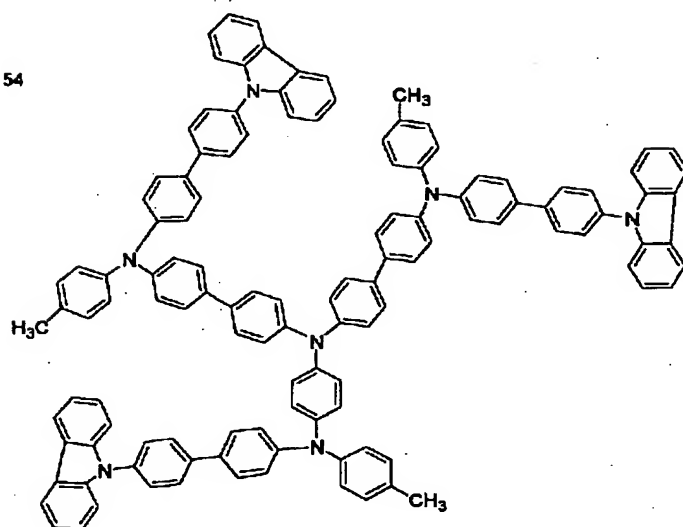
69

70

53



54



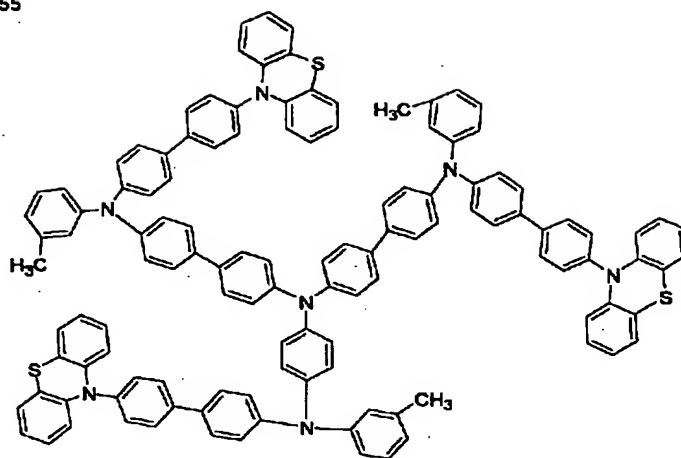
【0055】

【化59】

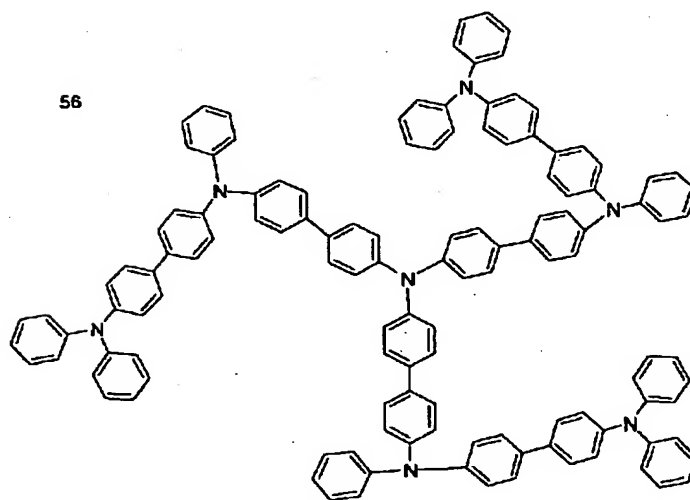
(37)

71
55

72



56



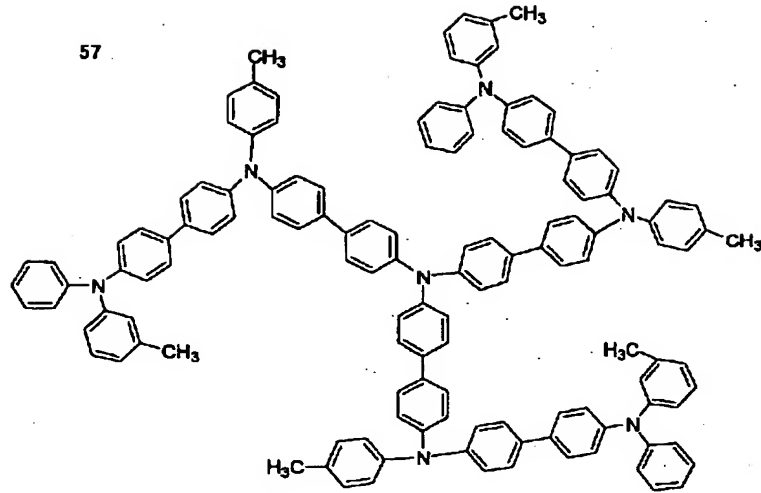
[0056]

[化60]

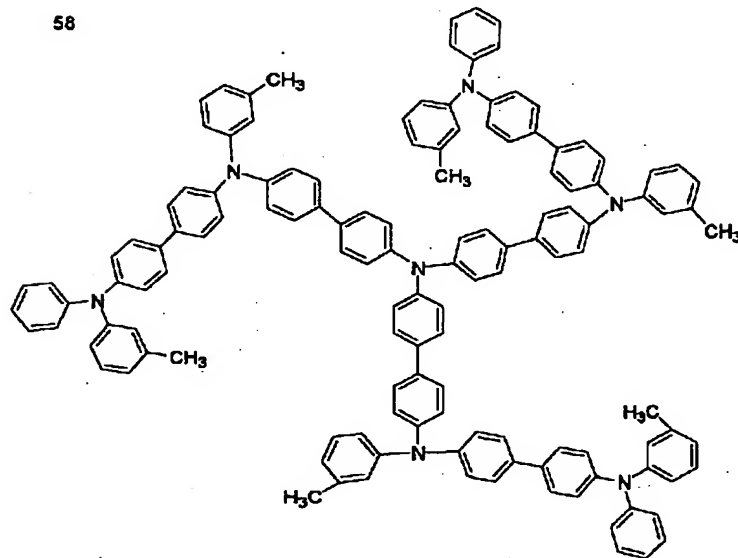
(38)

73

74



58



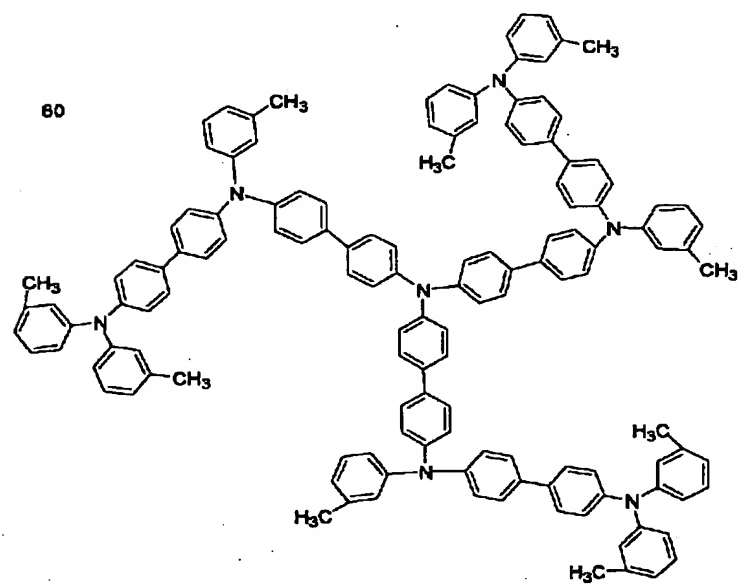
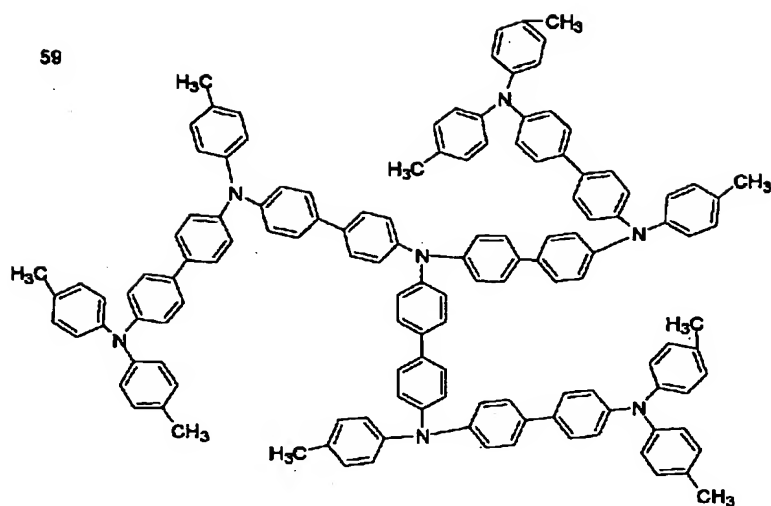
[0057]

[化61]

(39)

75

76



【0058】

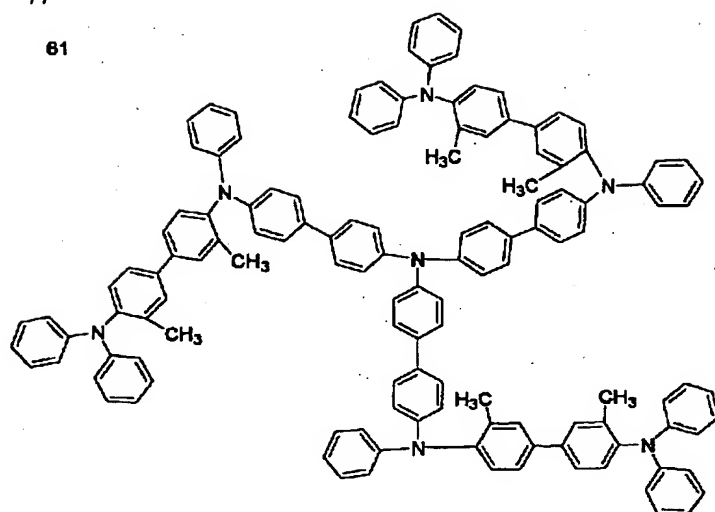
【化62】

(40)

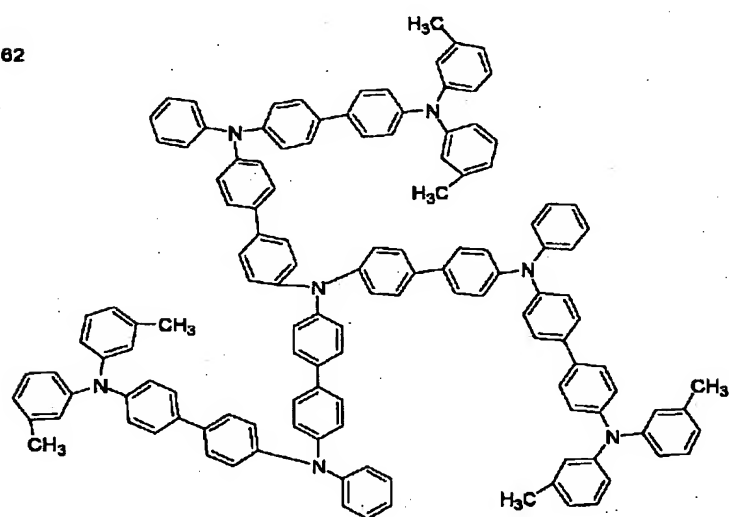
77

78

61



62



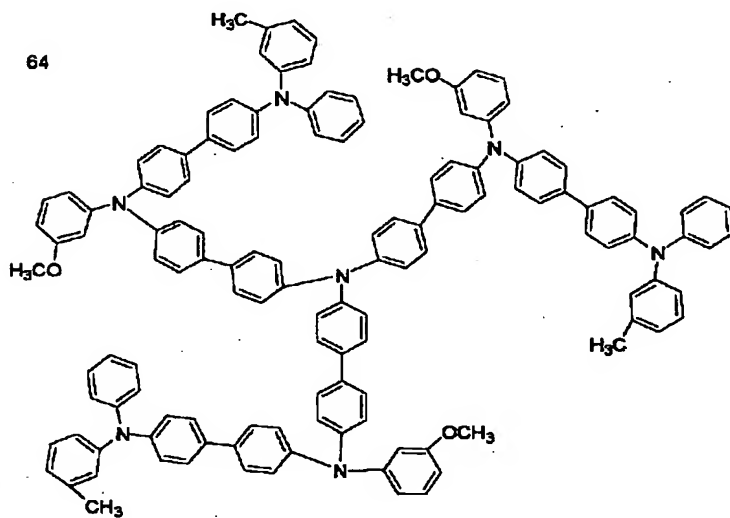
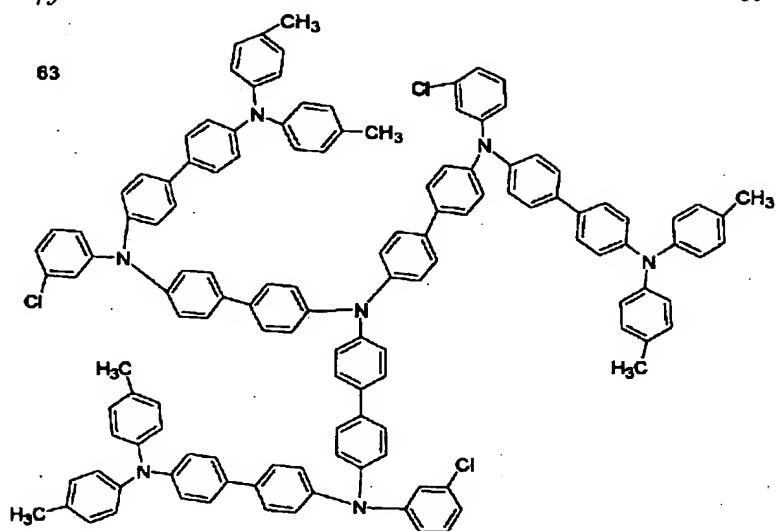
【0059】

【化63】

(41)

79

80



【0060】

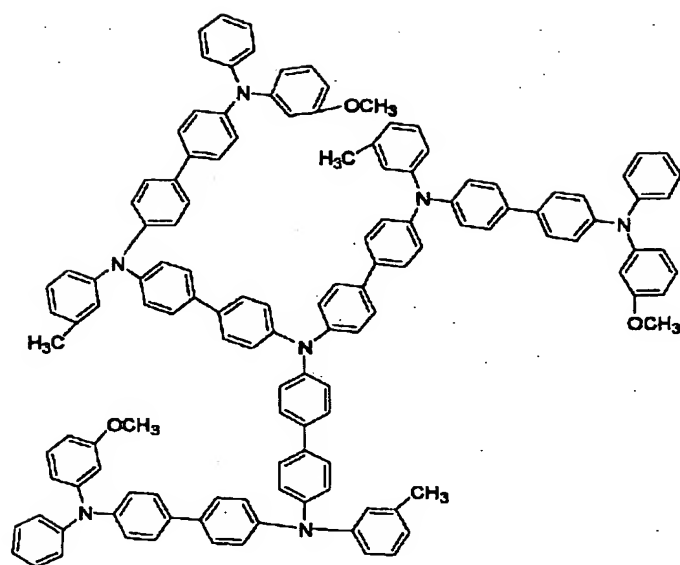
【化64】

(42)

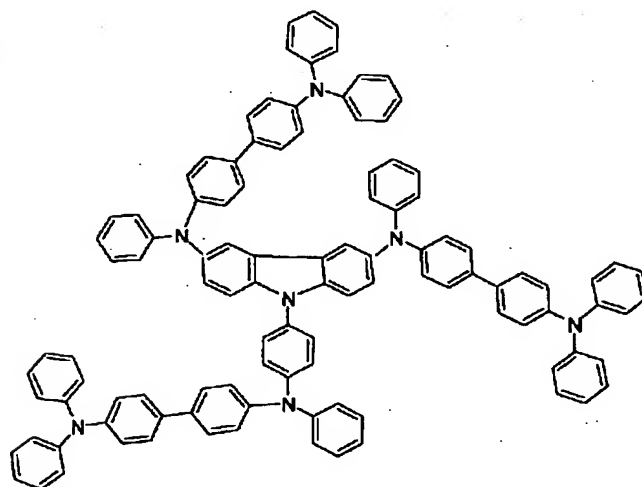
81

82

65



66



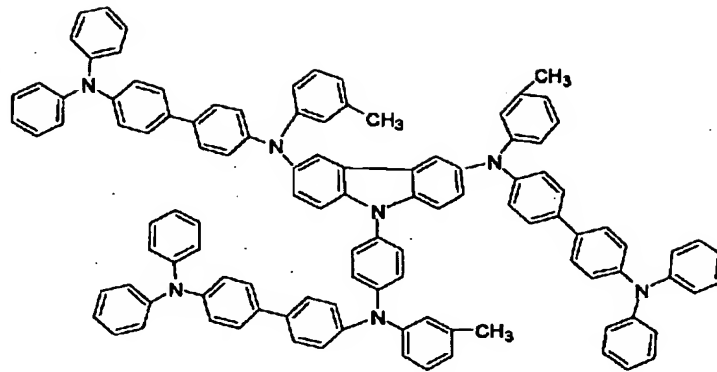
【0061】

【化65】

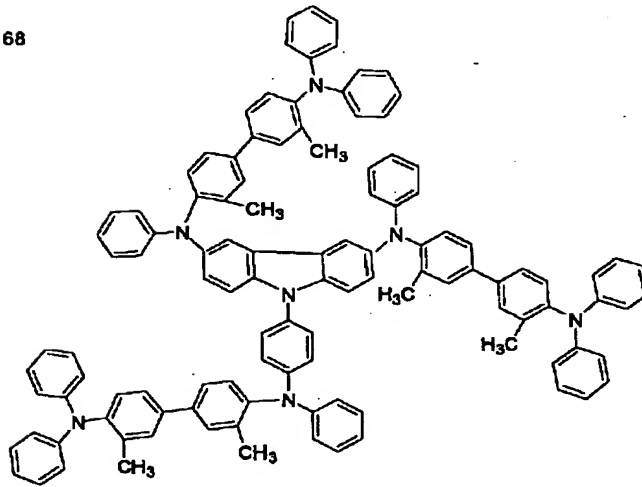
(43)

83
67

84



68



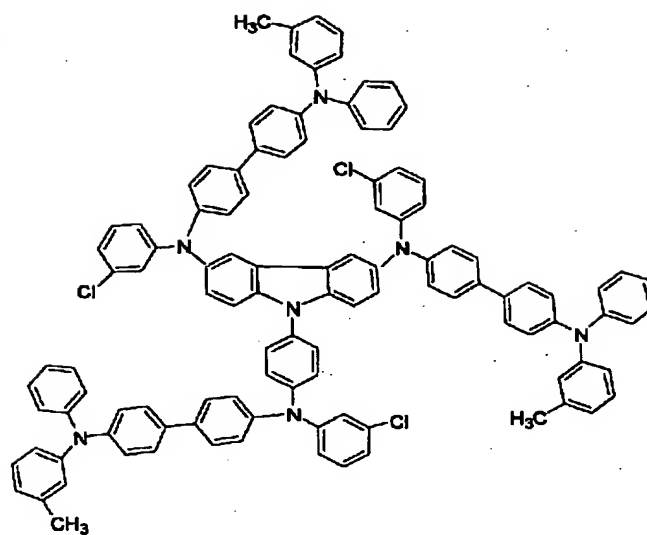
【0062】

30 【化66】

(44)

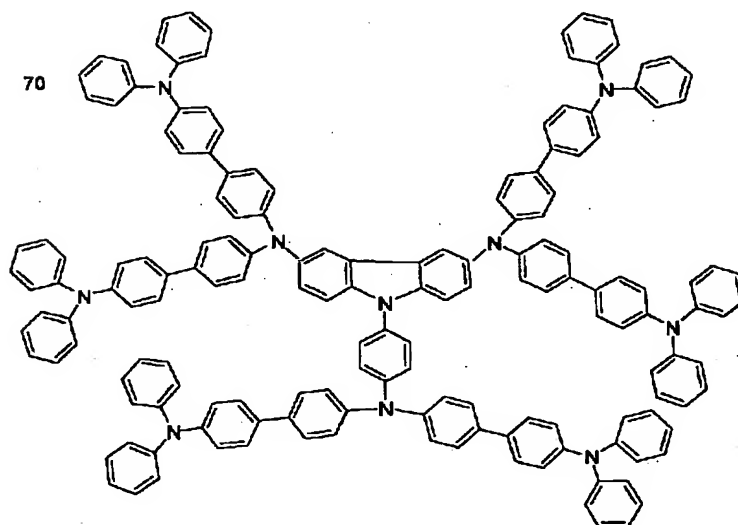
85

69



86

70



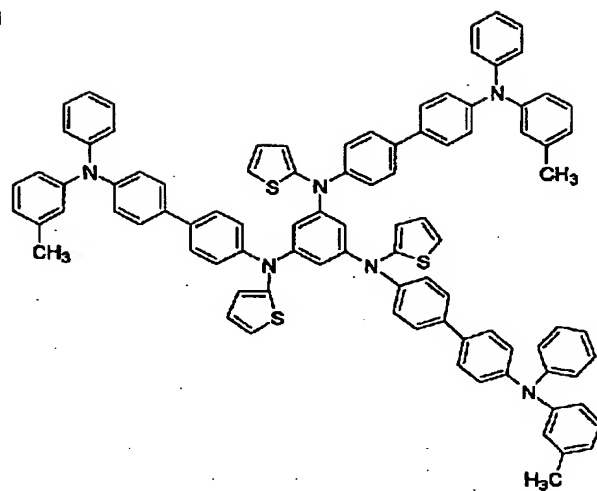
【0063】

【化67】

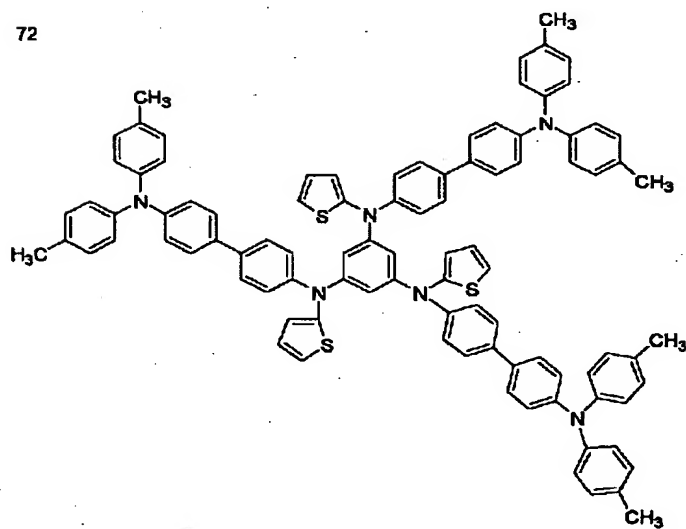
(45)

87
71

88



72



【0064】

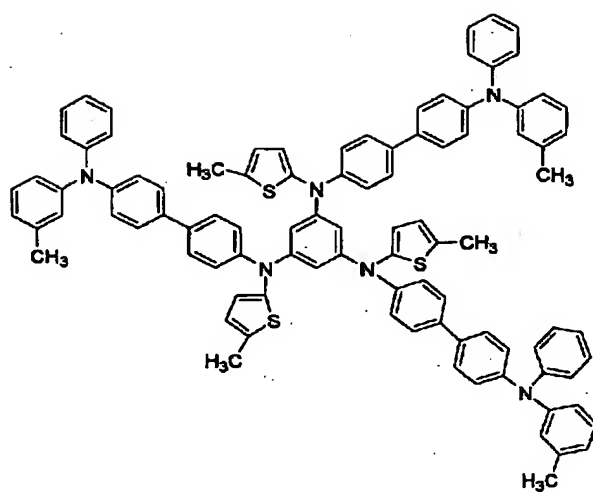
【化68】

(46)

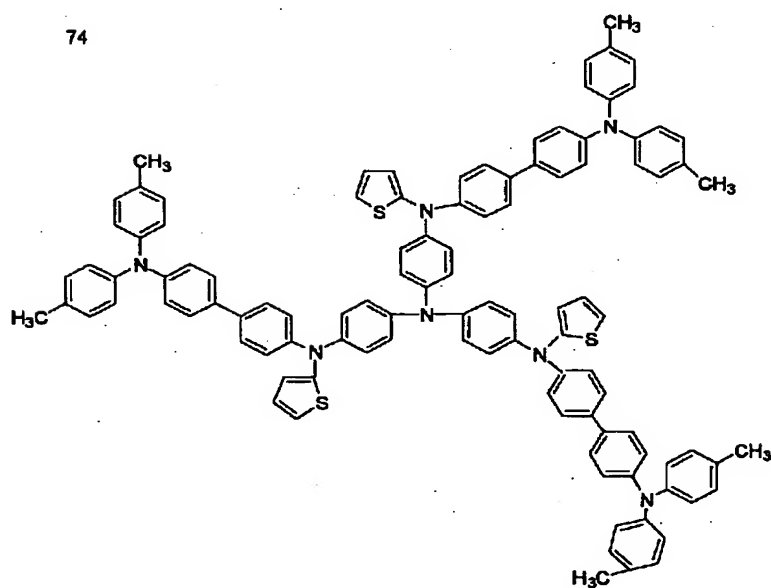
89

73

90



74



【0065】

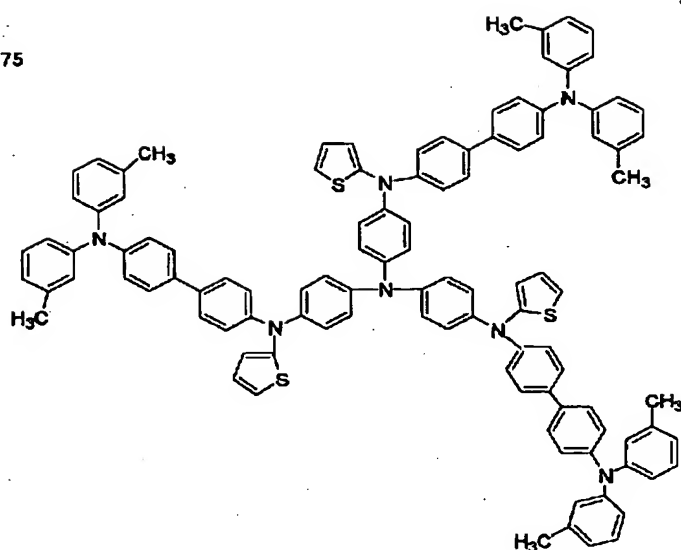
【化69】

(47)

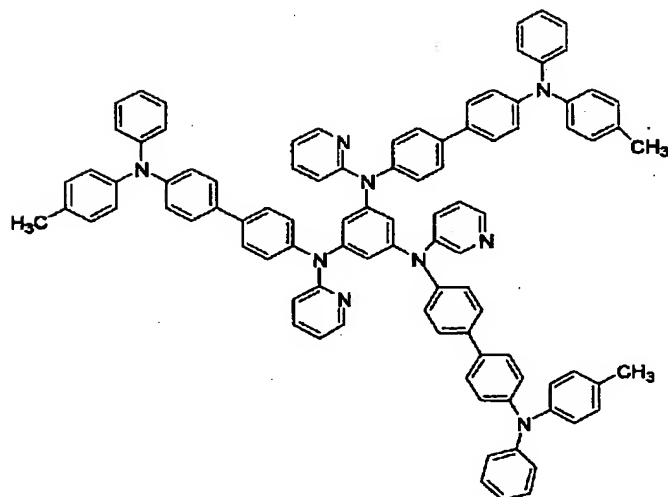
91

92

75



76



[0066]

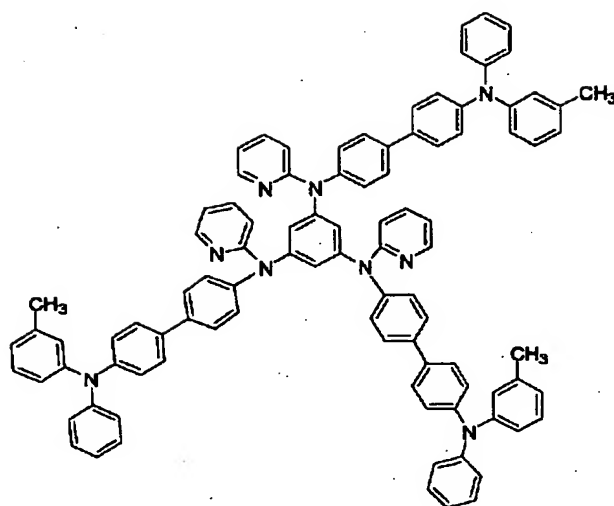
[化70]

(48)

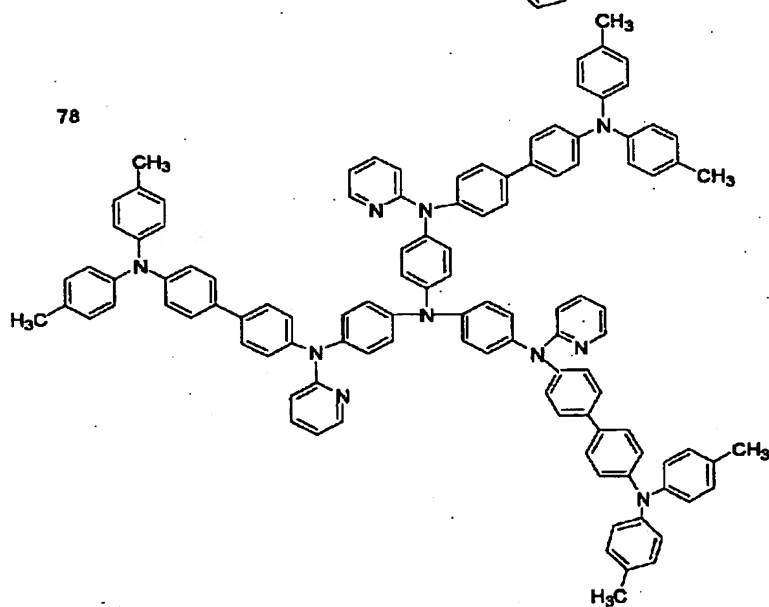
93

94

77



78



【0067】

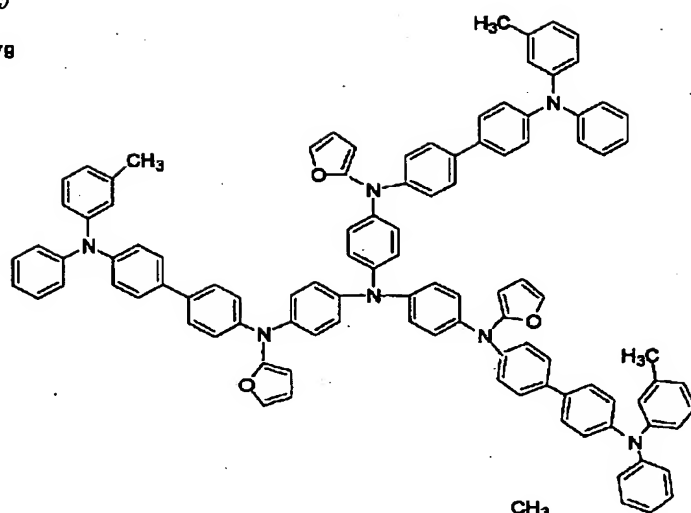
【化71】

(49)

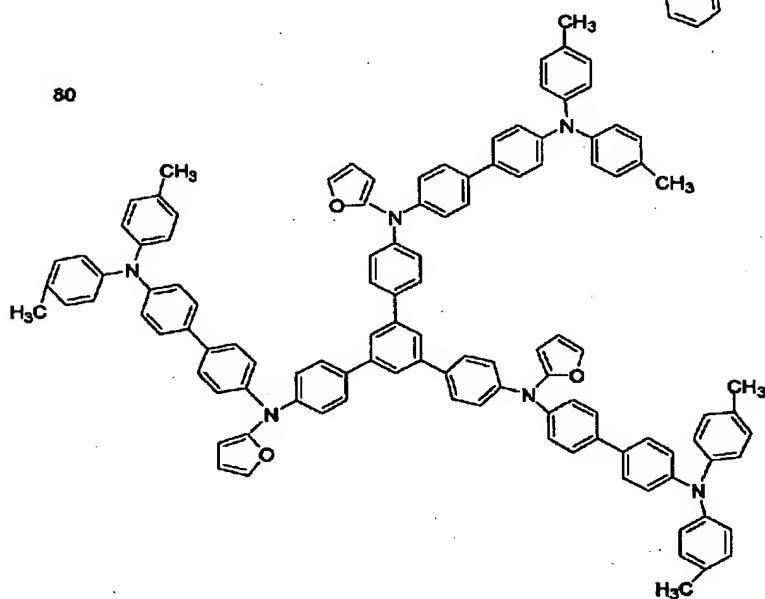
95

96

78



80



【0068】

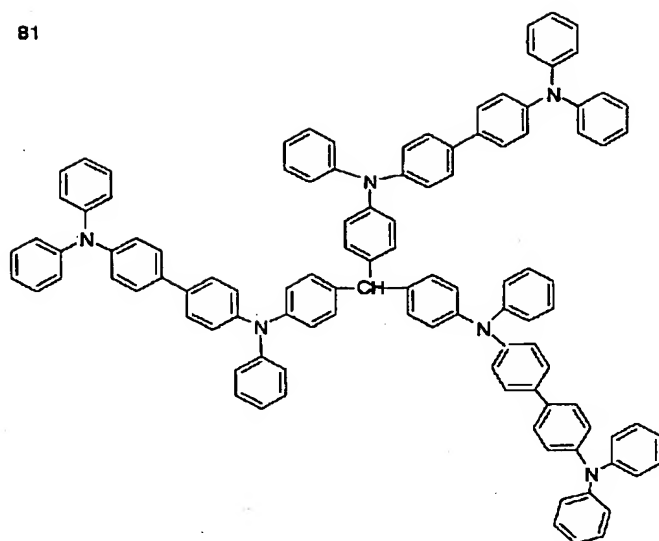
【化72】

(50)

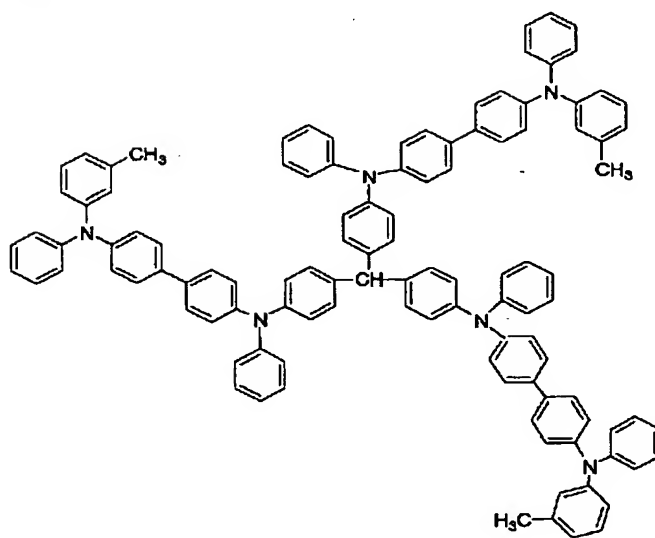
97

98

81



82



【0 0 6 9】

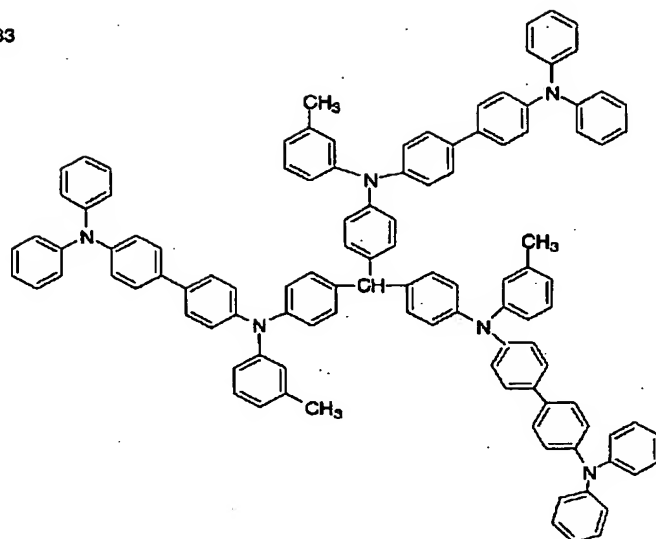
【化 7 3】

(51)

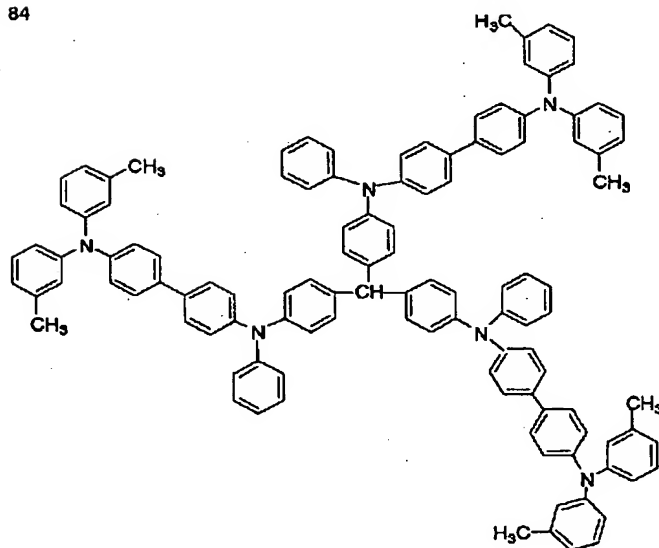
99

100

83



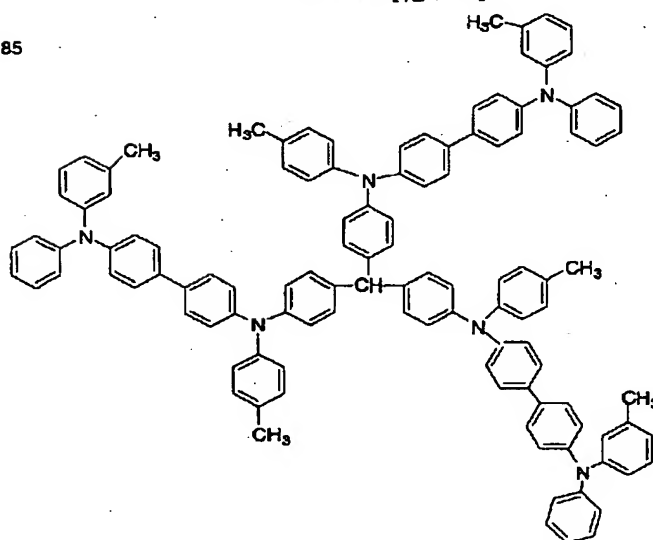
84



【0070】

* * 【化74】

85



【0071】一般式(I)で表されるアミノ化合物は電 50 荷輸送機能、特に正孔輸送機能に優れており、かつ、耐

(52)

101

久性、耐熱性に優れている。そのため、本発明の一般式 (I) で表されるアミノ化合物は電荷輸送材料としての使用に優れており、そのような機能を利用して種々の応用が考えられ、例えば感光体または有機エレクトロルミネセンス素子の電荷輸送材料として好適に使用することができる。

【0072】まず、一般式 (I) で示されるアミノ化合物を電子写真感光体として用いる場合について説明する。

【0073】一般式 (I) で示されるアミノ化合物は、電子写真感光体のいずれの層においても使用できるが、高い電荷輸送特性を有することから電荷輸送材料として使用することが望ましい。上記アミノ化合物は電荷輸送物質として作用し、光吸収により発生したもしくは電極より注入した電荷を極めて効率よく輸送できるので、感度、高速応答性に優れた感光体を得ることが可能である。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0074】電子写真感光体としては、例えば、導電性支持体上に電荷発生材料と電荷輸送材料とを樹脂溶液に分散してなる感光層を形成してなる感光体、支持体上に感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層してなる感光体、支持体上に下引層と導電層とを形成し、その上に感光層を形成してなる感光体、あるいは支持体上に下引層、感光層及び表面保護層を順次積層してなる感光体が挙げられる。

【0075】支持体としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ステンレス等の箔或いは板やドラム形状にしたものが使用される。またこれらの金属を紙やプラスチックドラム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、或いは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を紙あるいはプラスチックドラム上に塗布もしくは蒸着によって設けたものも使用可能である。一般的にはアルミニウムが使用され、例えば、押出し加工後、引き抜き加工を施したアルミニウムパイプを切断し、その外表面をダイヤモンドバイト等の切削工具を用いて約0.2~0.3mmに切削し仕上げたもの(切削管)や、アルミニウム円板を深絞り加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(DI管)、アルミニウム円板をインパクト加工してカップ状とした後、外表面をしごき加工によって仕上げたもの(EI管)、押出し加工後、冷間引き加工したもの(ED管)等が挙げられる。またこれらの表面をさらに切削したものを使用してもよい。

【0076】支持体上に下引層を形成する場合、支持体表面を陽極酸化させて得られる酸化皮膜を下引層として用いることがよく行われる。支持体がアルミ合金の場合、アルマイト層を下引層として用いることが効果的である。また、適当な樹脂を溶解させた溶液やその中に低抵抗化合物を分散させ、この溶液や分散液を上記導電性

102

支持体上に塗布し、乾燥させることによって形成される。この場合、下引層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等が適当で、これらの樹脂に低抵抗化合物を分散させてもよい。低抵抗化合物としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム等の金属化合物や有機顔料、電子吸引性有機化合物、有機金属錯体等の有機化合物が好適に用いられる。下引き層の膜厚は0.1~5μm、好ましくは0.2~3μm程度が望ましい。

【0077】上記支持体上または下引層上に感光層が形成されるが、以下、感光層として電荷発生層と電荷輸送層とを積層する場合について説明する。

【0078】電荷発生層を形成するにあたっては、電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは適当な溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して形成する。接着性の点からみて、樹脂中に分散させたものが良好である。電荷発生層の膜厚は0.01~2μm、好ましくは0.05~1μm程度が望ましい。電荷発生層を形成するために使用されるバインダー樹脂は、電荷発生材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0079】電荷発生層に用いる電荷発生材料としては、例えば、アゾ系顔料(ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料を含む)、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染料等が挙げられる。これ以外でも、光を吸収し極めて高い確率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができるが、特にアゾ系(ビス系、トリス系)顔料やフタロシアニン系顔料が好ましい。

【0080】また、この電荷発生材料と共に使用する樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性

(53)

103

樹脂を使用することができる。

【0081】上記の電荷発生材料をこれらの樹脂と共に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族類等の有機溶剤に分散あるいは溶解させて調製した感光塗液を、上記の導電性支持体上に塗布し、乾燥させて電荷発生層を設けるようにする。

【0082】上記のようにして形成された電荷発生層の上に電荷輸送材料とバインダー樹脂を含有する電荷輸送層を設ける。

【0083】バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性結着剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性結着剤、光硬化性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂を使用することができる。

【0084】感光体の電荷輸送層を形成するにあたっては、電荷輸送材料とバインダー樹脂とを適当な溶剤に溶解させて得られる塗布溶液を、上記の電荷発生層の上に塗布し、乾燥させる。電荷輸送層の膜厚は5~60 μ m、好ましくは10~50 μ m程度が望ましい。また、電荷輸送層中の電荷輸送材料の含有量は、その種類により一概には規定できないが、バインダー樹脂1重量部に対して概ね0.02~2重量部、好ましくは0.5~1.2重量部添加することが望ましい。

【0085】感光体に使用される電荷輸送材料は、一般式(I)で表わされる化合物を2種類以上使用してもよいし、他の電荷輸送材料と組み合わせて使用することもできる。使用される他の電荷輸送材料としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アジン化合物等の正孔輸

104

送材料やフルオレノン化合物、アントラキノジメタン化合物、ジフェノキノン化合物、スチルベンキノン化合物、チオピランジオキシド化合物、オキサジアゾール化合物、ペリレンテトラカルボン酸化合物、フルオレニリデンメタン化合物、アントラキノン化合物、アントロン化合物、シアノビニル化合物等の電子輸送材料等様々なものを使用することができる。

【0086】電荷輸送層の形成の際に使用する前記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの、溶媒は、1種単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を混合溶媒として併用してもよい。

【0087】上述したような積層型の感光層を形成する場合、電荷輸送層及び電荷発生層の塗布は公知のものなど各種の塗布装置を用いて行うことができる。具体的には、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法等の色々なコーティング法を用いることができる。

【0088】また、上述したような積層型の感光層の場合には特に電荷輸送層中に、成膜性あるいは可撓性を向上させるための添加剤、残留電位の蓄積を抑制するための添加剤等、周知の添加剤を含有させてもよい。

【0089】これらの具体的な化合物としては、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、ジエチルビフェニル、水素化ターフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ベンジルビフェニル、ジイソプロピルナフタレン、ジベンゾフラン、9,10-ジヒドロキシフェナントレン等の可塑剤やクロラニル、トリシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロフルオレノン、ジシアノベンゾキノン、テトラクロロ無水フタル酸、3,5-ジニトロ安息香酸、シアノビニル化合物等の電子吸引力性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤が使用可能である。

【0090】可塑剤の添加量が多いほどその層の内部応力が低減されるため、感光層が電荷輸送層と電荷発生層との積層により構成される場合には電荷輸送層と電荷発生層との間の接着性が、また単層型の場合には感光層と支持体間の接着性が改善される。しかし、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生するため、

(54)

105

電荷輸送材料100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部程度とすることが望ましい。増感剤の添加量は電荷輸送材料100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.5~8重量部程度とすることが望ましい。

【0091】さらに、感光体の感光層、特に電荷輸送層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、ハイドロキノ

ン、スピロクロマン、スピロインダノン、ヒドロキノリンおよびこれらの誘導体、有機燐化合物、有機硫黄化合物等が挙げられる。

【0092】酸化防止剤の添加量は、多いほど接着性は向上するものの、多すぎると機械的強度の低下や感度の低下等の問題が発生し、少なすぎると酸化防止の十分な効果が得られない。したがって、電荷輸送材料100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部、より好ましくは3~20重量部程度とすることが望ましい。酸化防止剤と前記可塑剤とを併用する場合は、添加量は総量が1~120重量部、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~80重量部程度とする。可塑剤や酸化防止剤の溶解度が低い場合や融点が高い場合は、結晶析出を招いたりそれほど接着性が向上しなかったりするため、可塑剤や酸化防止剤の融点が100℃以下の化合物を用いることが好ましい。

【0093】感光体を構成する支持体と下引層の間に導電層を設けてもよい。導電層としては、アルミニウム、鉄、ニッケル等の金属物を樹脂中に分散させたものや、導電性の酸化スズ、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、ITO（インジウム、スズ酸化物固溶体）等の金属酸化物を樹脂中に分散させたものが好適に用いられる。

【0094】さらに、感光層上に表面保護層を設けてもよい。表面保護層の膜厚は5μm以下が望ましい。表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズ、酸化インジウムなどの低抵抗物質を分散させたものなどが使用可能である。また、表面保護層として有機プラズマ重合膜を使用してもよい。有機プラズマ重合膜は必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第3族、第5族原子を含んでもよい。

【0095】次に、一般式(I)で示される化合物を有機エレクトロミネセンス素子の材料として用いた場合について説明する。

【0096】図1~図4に有機エレクトロミネセンス素子の実施形態を模式的に示した。図1中、(1)は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をと

106

っており、該有機正孔注入輸送層に上記一般式(I)で表わされるアミノ化合物を含有する。

【0097】図2において、(1)は陽極であり、その上に、有機正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機正孔注入輸送層または有機発光層に上記一般式(I)で表わされるアミノ化合物を含有する。

【0098】図3において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)と有機電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に上記一般式(I)で表わされるアミノ化合物を含有する。

【0099】図4において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に有機発光材料(6)と電荷輸送材料(7)が含まれており、該電荷輸送材料に上記一般式(I)で表わされるアミノ化合物を使用する。

【0100】上記構成の有機エレクトロミネセンス素子は陽極(1)と陰極(4)がリード線(8)により接続され、陽極(1)と陰極(4)に電圧を印加することにより有機発光層(3)が発光する。

【0101】有機発光層、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層には、必要があれば公知の発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う電荷輸送材料を使用することもできる。

【0102】一般式(I)で表わされる特定のアミノ化合物はイオン化ポテンシャルが小さく、正孔輸送能力が大きいため、有機エレクトロミネセンス素子が発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。またアミノ化合物を有機発光体として用いた場合にはアミノ化合物自体の発光体としての機能と熱的安定性が寄与しているものと考えられる。

【0103】有機エレクトロミネセンス素子の陽極(1)として使用される導電性物質としては4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、金、白金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0104】陰極(4)を形成する金属としては4eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0105】陽極および陰極は、必要があれば二層以上

(55)

107

の層構成により形成されていてもよい。

【0106】有機エレクトロミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(4)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0107】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。

【0108】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロミネセンス装置作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NESA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0109】有機エレクトロミネセンス素子の作製例としてアミノ化合物を有機正孔注入輸送層に用いた場合の構成(図1)を用いて説明する。

【0110】まず、上記した陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)を形成する。有機正孔注入輸送層(2)は、前記した一般式(I)で表わされるアミノ化合物を蒸着して形成してもよいし、該アミノ化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0111】一般式(I)の化合物は他の電荷輸送材料と併せて使用することができる。具体的には、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリアリールアミン、ジアミン型トリアリールアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等が挙げられるが、その他にも、発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜

108

形成能の優れた化合物等であれば使用できる。

【0112】上記有機正孔注入輸送層(2)上に、有機発光層を形成する。有機発光層に用いられる有機発光体、発光補助材料としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル}ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1,4-ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリオキシシン、マグネシウムビスオキシシン、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサライド、インジウムトリオキシシン、アルミニウムトリオキシシン(5-メチルオキシシン)、リチウムオキシシン、ガリウムトリオキシシン、カルシウムビス(5-クロロオキシシン)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシン、1,2-フタロペリノン、1,2-ナフタロペリノン、トリオ(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体などを挙げることができる。

【0113】また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光マクリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド化合物が挙げられる。

【0114】有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドーブしてもよい。

【0115】有機発光層(3)は、上記のような発光物質を蒸着して形成してもよいし、該発光物質を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。また、一般式(I)で表わされるアミノ化合物を発光物質として用いてもよい。

【0116】蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~500nmであり、塗布法で形成する場合は、5~1000nm程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロミネセン

(56)

109

ス素子の寿命が短くなる。

【0117】次に、有機発光層の上に、前記した陰極を形成する。

【0118】以上、陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)、発光層(3)および、陰極(4)を順次積層して有機ルミネセンス装置を形成する場合について説明したが、陰極(4)上に発光層(3)、有機正孔注入輸送層(2)および陽極を順次積層したり、陽極(1)上に、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり(図3)、陽極(1)上に有機正孔注入輸送層(2)、発光層(3)、有機電子注入輸送層(5)および、陰極(4)を順次積層したり(図2)、陰極(4)上に有機電子注入輸送層(5)、発光層(3)および陽極(4)を順次積層したりしてももちろん構わない。

【0119】図2に示したように発光層(3)の上に電子注入輸送層を形成する場合、電子輸送材料としては、例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、スチルベンキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンメタン、アントラキノン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物であれば、それらに限定されるものではない。また、電荷輸送材料に電子受容物質や電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0120】さらに、正孔注入輸送層は、正孔注入機能と正孔輸送機能を分離して、正孔注入層と正孔輸送層の2層構成としても良い。この場合、正孔注入層に一般式(I)で表される本発明のアミノ化合物を使用することが好ましい。電子注入輸送層も、電子注入機能と電子輸送機能を分離して、電子注入層と電子輸送層の2層構成としても良い。

【0121】陰極と陽極の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(8)を接続し、有機ルミネセンス装置は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光する。

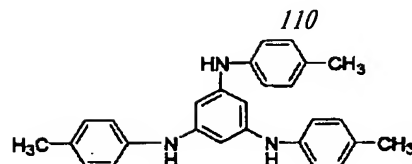
【0122】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0123】以下に実施例を記載し本発明を説明する。実施例中、「部」とあるは、特に断らない限り、「重量部」を表す。

【0124】合成例1 (化合物(5)の合成)

水冷冷却管を設けた50mlの三口フラスコに、下記化学式で表される化合物(A)；

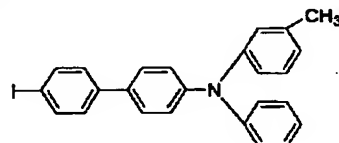
【化75】



(A)

0.51g (0.0013モル)、下記化学式で表される化合物(B)；

【化76】



(B)

2.0g (0.0043モル)、無水炭酸カリウム1.6g、銅粉0.37g、18-クラウン-6エーテル0.076g、o-ジクロロベンゼン5mlを混合し、還流温度下で24時間反応させた。反応生成物をジクロロメタン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトによって精製(担体；シリカゲル、溶離液：トルエン/n-ヘキサン=1/2で展開)して、目的の化合物(5)0.75gを得た(収率41.4%)。

【0125】融点は310~315℃であった。また、分子式の分析を行ったところ以下の結果を得た。なお、分子式の分析はCHN分析装置を用いて行った。以下の合成例についても同様である。

分子式：C₁₀₂H₈₄N₆

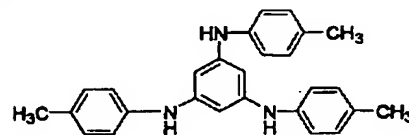
計算値(%) C：87.93% H：6.03% N：6.03%

分析値(%) C：87.99% H：6.01% N：6.00%

【0126】合成例2 (化合物(12)の合成)

水冷冷却管を設けた50mlの三口フラスコに、下記化学式で表される化合物(A)；

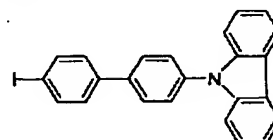
【化77】



(A)

0.51g (0.0013モル)、下記化学式で表される化合物(C)；

【化78】



(C)

1.92g (0.0043モル)、無水炭酸カリウム

1.6g、銅粉0.37g、18-クラウン-6エーテル

(57)

III

ル 0.076 g、*o*-ジクロロベンゼン 5 ml を混合し、還流温度下で 24 時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン 200 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトによって精製（担体；シリカゲル、溶離液：トルエン/*n*-ヘキサン = 1/2 で展開）して、目的の化合物 (12) 0.8 g を得た（収率 45.7%）。

【0127】融点は 276~281℃ であった。

分子式：C₉₉H₇₂N₆

計算値 (%) C: 88.39% H: 5.36%

N: 6.25%

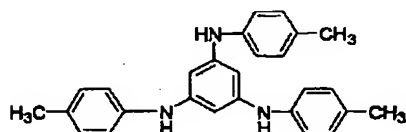
分析値 (%) C: 89.46% H: 5.33%

N: 6.21%

【0128】合成例 3（化合物 (14) の合成）

水冷冷却管を設けた 50 ml の三口フラスコに、下記化学式で表される化合物 (A)；

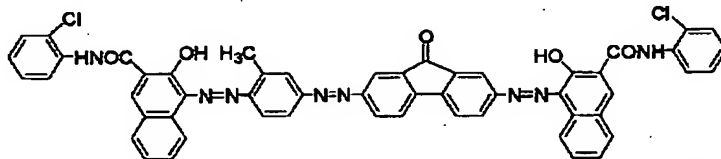
【化 79】



(A)

0.51 g (0.0013 モル)、下記化学式で表される化合物 (D)；

【化 80】

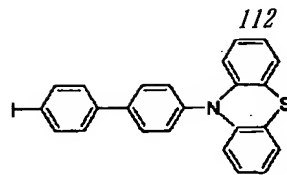


(E)

0.45 部、ポリエステル樹脂（バイロン 200；東洋紡績社製）0.45 部をシクロヘキサノン 50 部とともにサンドミルにより分散させた。得られたトリスアゾ化合物の分散物を 8.0 φ のアルミドラム上に浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が 0.3 g/m² となる様に塗布した後、乾燥させた。

【0131】このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物 (1) 50 部およびポリカーボネート樹脂（パンライト K-1300；帝人化成社製）50 部を 1,4-ジオキサン 400 部に溶解した溶液を乾燥膜厚が 20 μm になるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2 層からなる感光層を有する電子写真感光体が得られた。

【0132】こうして得られた感光体を市販の電子写真



(D)

2.05 g (0.0043 モル)、無水炭酸カリウム 1.6 g、銅粉 0.37 g、18-クラウン-6 エーテル 0.076 g、*o*-ジクロロベンゼン 5 ml を混合し、還流温度下で 24 時間反応させた。反応生成物をジクロルメタン 200 ml で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトによって精製（担体；シリカゲル、溶離液：トルエン/*n*-ヘキサン = 1/2 で展開）して、目的の化合物 (14) 0.9 g を得た（収率 48.1%）。

【0129】融点は 150~155℃ であった。

分子式：C₉₉H₇₂N₆S₃

計算値 (%) C: 82.50% H: 5.00%

N: 5.83% S: 6.67%

分析値 (%) C: 82.57% H: 4.99%

N: 5.79% S: 6.65%

【0130】電子写真感光体の電荷輸送材料への応用実施例 1

下記一般式 (E) で表されるトリスアゾ化合物

【化 81】

複写機（ミノルタ社製；EP-5400）を用い、-6 Kv でコロナ帯電させ、初期表面電位 V_o (V)、初期電位を 1/2 にするために要した露光量 E_{1/2} (lux·sec)、1 秒間暗中に放置したときの初期電位の減衰率 DDR1 (%) を測定した。

【0133】実施例 2~4

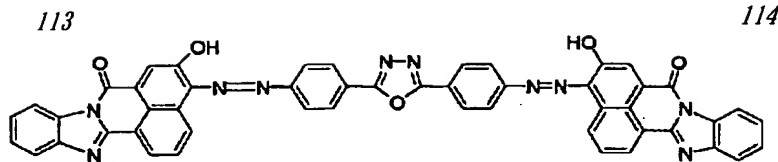
実施例 1 と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例 1 で用いたアミノ化合物 (1) の代わりにアミノ化合物 (4)、(5)、(6) を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例 1 と同様の方法で V_o、E_{1/2}、DDR1 を測定した。

【0134】実施例 5

下記一般式 (F) で表されるビスアゾ化合物

【化 82】

(58)



(F)

0.45部、ポリスチレン樹脂（分子量40000）
0.45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドミルにより分散させた。

【0135】得られたビスアゾ化合物の分散物を、80φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物（8）50部およびポリアリレート樹脂（U-100；ユニチカ社製）50部を、1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が25μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0136】実施例6～8

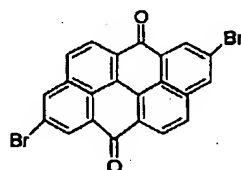
実施例5と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例5で用いたアミノ化合物（8）の代わりにアミノ化合物（10）、（12）、（16）を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV_o、E₁/2、DDR1を測定した。

【0137】実施例9

下記一般式（G）で表される多環キノン系顔料

【0138】

【化83】



0.45部、ポリカーボネート樹脂（パンライトK-13000；帝人化成社製）0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られた多環キノン系顔料の分散物を80φのアルミドラム上に、乾燥膜厚が0.4g/m²となる様に塗布した後乾燥させた。

【0139】このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物（20）60部およびポリアリレート樹脂（I-100；ユニチカ社製）50部を、1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0140】実施例10～11

実施例10と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例10で用いたアミノ化合物（20）の代わりにアミノ

化合物（23）、（28）を各々用いる感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV_o、E₁/2、DDR1を測定した。

【0141】実施例12

チタニルフタロシアニン0.45部、ブチラール樹脂（BX-1；積水化学工業社製）0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。得られたフタロシアニン顔料の分散物を80φのアルミドラム上に、浸漬塗布方法を用いて、乾燥膜厚が0.3μmとなる様に塗布した後、乾燥させた。

【0142】このようにして得られた電荷発生層の上にアミノ化合物（45）50部およびポリカーボネート樹脂（PC-Z；三菱ガス化学社製）50部を、1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18μmになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

【0143】こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法でV_o、E₁/2、DDR1を測定した。

【0144】実施例13

銅フタロシアニン50部とテトラニトロ銅フタロシアニン0.2部を98%濃硫酸500部に充分攪拌しながら溶解させ、これを水5000部にあげ、銅フタロシアニンとテトラニトロ銅フタロシアニンの光導電性材料組成物を析出させた後、濾過、水洗し、減圧下120℃で乾燥した。

【0145】こうして得られた光導電性組成物10部を熱硬化性アクリル樹脂（アクリディンA405；大日本インク社製）22.5部、メラミン樹脂（スーパーベッカミンJ820；大日本インク社製）7.5部、アミノ化合物（33）15部を、メチルエチルケトンとキシレンを同量に混合した混合溶剤100部とともにボールミルポットに入れて48時間分散して感光性塗液を調製し、この塗液を80φのアルミドラム上に、スプレー塗布し、乾燥して厚さ約15μmの感光層を形成させた。このようにして、単層型感光体を作製した。こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法、但しコロナ帯電を+6Kvで行ない、V_o、E₁/2、DDR1を測定した。

【0146】実施例14～15

実施例13と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例13で用いたアミノ化合物（33）の代わりにアミノ化合物（36）、（48）を各々用いる感光体を作製し

(59)

115

た。こうして得られた感光体について、実施例13と同様の方法でV₀、E1/2、DDR1を測定した。

【0147】実施例1～15で得られた感光体のV₀、*

116

* E1/2、DDR1の測定結果を表1にまとめて示す。

【0148】

【表1】

	V ₀ (V)	E1/2(Lux·sec)	DDR5(%)
実施例1	-660	1.0	2.7
実施例2	-660	0.8	2.8
実施例3	-650	0.9	3.0
実施例4	-660	0.8	2.6
実施例5	-660	1.0	2.7
実施例6	-660	0.8	3.0
実施例7	-650	0.9	3.5
実施例8	-660	1.0	2.8
実施例9	-660	0.7	2.9
実施例10	-650	0.8	3.4
実施例11	-670	0.9	2.5
実施例12	-660	0.7	2.8
実施例13	-660	1.0	2.7
実施例14	-650	0.9	3.3
実施例15	-660	0.8	2.8

【0149】表1からわかるように、本実施例の感光体は積層型でも単層型でも電荷保持能が充分あり暗減衰率も感光体としては充分使用可能な程度に小さく、また、感度においても優れている。更に、市販の電子写真複写機（ミノルタ社製；EP-350Z）による正帯電時の繰り返し実写テストを実施例13の感光体において行なったが、1000枚のコピーを行なっても、初期、最終画像において階調性が優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られ、本発明の感光体は繰り返し特性も安定していることがわかる。

【0150】有機エレクトロミネセンス素子への応用
実施例16

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注入輸送層としてアミノ化合物(5)を蒸着により厚さ50nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリオキシンを蒸着により50nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極としてマグネシウム

※ウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス装置を作製した。

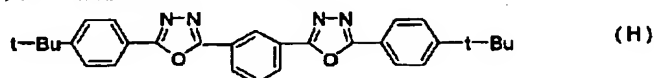
【0151】実施例17～19

実施例16において、化合物(5)を使用する代わりに、アミノ化合物(10)、(12)、(20)に代えること以外は実施例16と全く同様に有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0152】実施例20

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注入輸送層としてアミノ化合物(25)を蒸着により厚さ70nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリオキシンを蒸着により100nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、有機電子注入輸送層として下記のオキサジアゾール化合物(H)；

【化84】



を蒸着により50nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにし

て、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0153】実施例21～23

実施例20において、化合物(25)を使用する代わり

(60)

117

に、アミノ化合物(31)、(35)、(41)に代えること以外は実施例20と全く同様にして有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0154】実施例24

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上有機発光層としてアミノ化合物(45)を蒸着により厚さ50nmの薄膜を形成した。次に、有機電子注入輸送層として上記オキサジアゾール化合物(H)を蒸着により20nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0155】実施例25

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(47)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。さらに、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により50nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0156】実施例26

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚60nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とアミノ化合物(51)を3:1の割合で真空蒸着により60nmの厚さになるように発光層を形成した。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0157】実施例27

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(65)をジクロルメタンに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚50nmの正孔注入輸送層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を蒸着により30nmの厚さになるように発光層を形成した。さらに真空蒸着法によりオキサジアゾール化合物

118

(H)の膜厚20nmの電子注入層を得た。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0158】実施例28~29

実施例27において、化合物(65)を使用する代わりに、アミノ化合物(72)、(75)、(78)に代えること以外は実施例27と全く同様にして有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

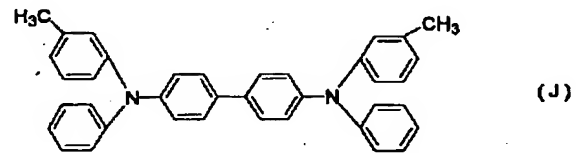
【0159】実施例30

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板に化合物(80)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、ポリメチルメタクリレート(3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。次に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス素子を作製した。

【0160】比較例1

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上有機正孔注入輸送層としてアミノ化合物(J)

【化85】



を蒸着により厚さ50nmの薄膜を形成した。次に、有機発光層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により50nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロミネセンス装置を作製した。

【0161】評価

実施例16~30および比較例1で得られた有機エレクトロミネセンス素子を、そのガラス電極を陽極として、直流電圧をかけた時の発光開始電圧および最高発光輝度とその時の発光電圧を測定した。測定結果を表2にまとめて示す。

【0162】

【表2】

(61)

119

120

	発光開始電圧 (V)	最高発光輝度 (cd/m ²)	最高発光輝度 の電圧 (V)
実施例16	3.5	16400	11.5
実施例17	4.0	17500	12.0
実施例18	3.0	15700	12.0
実施例19	3.5	19600	12.5
実施例20	3.5	12200	12.0
実施例21	3.5	13450	12.5
実施例22	3.0	15700	12.0
実施例23	3.5	14800	12.5
実施例24	3.5	13500	12.0
実施例25	3.5	12850	12.5
実施例26	3.0	15100	12.0
実施例27	3.5	12200	12.5
実施例28	3.0	17300	12.0
実施例29	3.5	14810	12.5
実施例30	3.5	16500	12.0
比較例1	4.5	8500	12.0

【0163】表2からわかるように、本実施例の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位でも良好な発光輝度を示した。また、実施例25の有機エレクトロルミネセンス素子について、電流密度1mA/cm²で連続発光させたところ、200時間以上安定な発光を観測することができた。

【0164】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定されるものではない。

【0165】

【発明の効果】本発明は、優れた電荷輸送能力を有する新規なアミノ化合物を提供した。該アミノ化合物を使用することにより、感度、電荷輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に

対する疲労も少ない電子写真感光体および発光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図2】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【図3】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

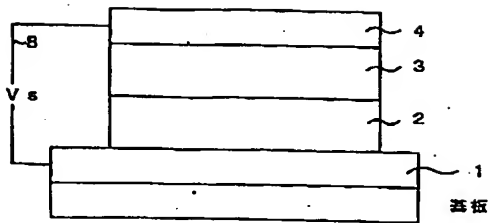
【図4】 有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。

【符号の説明】

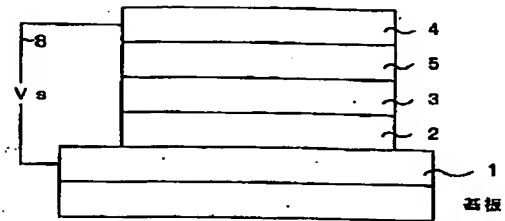
1：陽極、2：正孔注入輸送層、3：有機発光層、4：陰極、5：電子注入輸送層、6：有機発光材料、7：電荷輸送材料、8：リード線

(62)

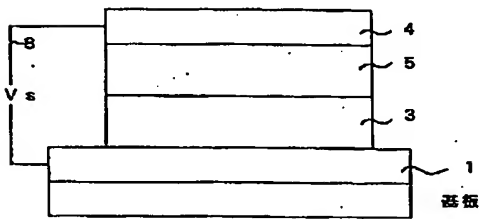
【図1】



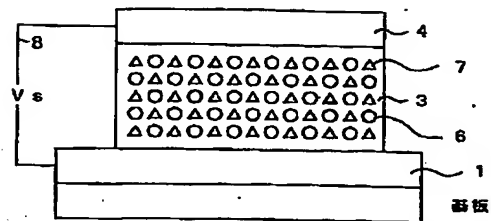
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 2

3 1 5

H 0 5 B 33/22

F I

G 0 3 G 5/06

テームコード (参考)

3 1 2

3 1 5 C

D

H 0 5 B 33/22

(72) 発明者 古川 慶一

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム (参考) 2H068 AA20 AA21 BA12 BA14 BA16

BA64 FA01

3K007 AB00 AB06 AB12 CA01 CA05

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

4C204 BB05 BB09 CB25 EB01 FB16

GB32

4H006 AA01 AA02 AB76 AC52